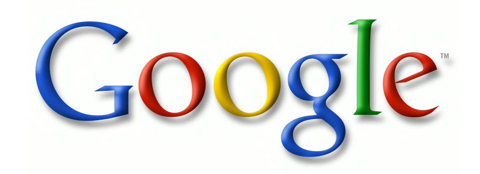
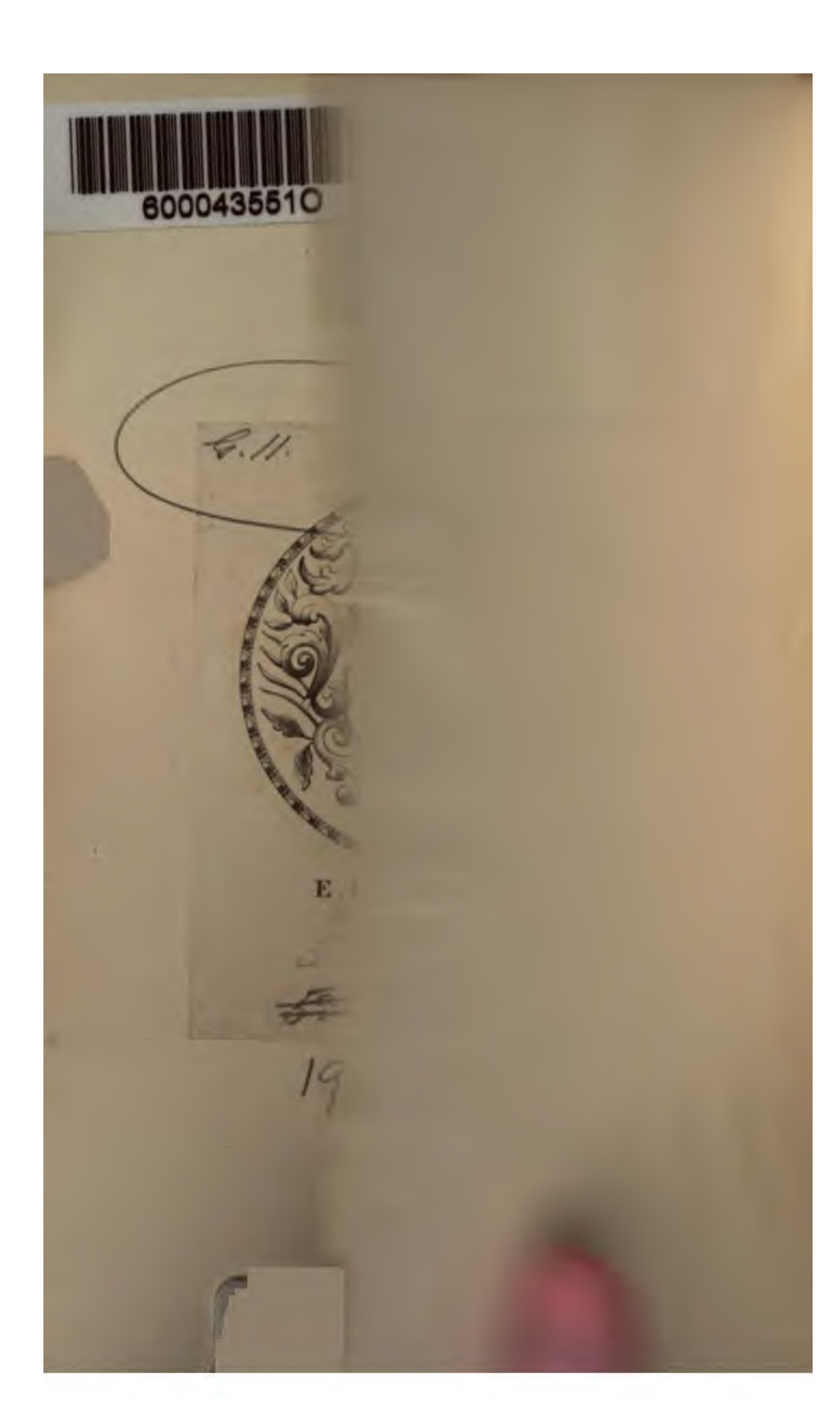










Holzstiche
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

Papier
aus der mechanischen Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

DIE LEHRE

VOM

GALVANISMUS

UND

ELEKTROMAGNETISMUS

VON

GUSTAV WIEDEMANN.

ERSTER BAND.

GALVANISMUS.

ZWEITE
NEU BEARBEITETE UND VERMEHRTE AUFLAGE.

MIT ZAHLREICHEN HOLZSTICHEN.

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1872.

DIE LEHRE

VOM

GALVANISMUS

VON

GUSTAV WIEDEMANN.

ZWEITE

NEU BEARBEITETE UND VERMEHRTE AUFLAGE.

MIT ZAHLREICHEN IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN.

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1872.

I.

ALLGEMEINE GESETZE
DER
ELEKTRICITÄTSERREGUNG
DURCH
BERÜHRUNG HETEROGENER KÖRPER.

GRUNDGESETZE
DES
GALVANISCHEN STROMES.

Einleitung.

Die Lehre vom Galvanismus betrachtet die Erregung von Elektricität bei der Berührung heterogener Körper.

Diese Körper können aus gleichem oder verschiedenem Stoffe gebildet sein und gleiche oder verschiedene Temperatur besitzen.

Namentlich fassen wir jene Elektricitätserregung ins Auge, insofern sie Veranlassung geben kann zu der Erzeugung eines continuirlichen Stromes von Elektricität in einem geschlossenen Kreise von Leitern, eines sogenannten galvanischen Stromes.

Wir untersuchen zuerst die Bedingungen und Gesetze der Entstehung eines solchen Stromes und erörtern sodann seine Wirkungen, die er theils unmittelbar auf dem von ihm durchlaufenen Wege, theils in die Ferne hin ausübt. Jene sind die chemischen, thermischen und mechanischen Wirkungen des Stromes, diese die elektrodynamischen, elektromagnetischen und Inductionswirkungen.

Am Schlusse werden wir uns sodann mit den Theorieen beschäftigen, welche über das Wesen und die Wirkungsweise der durch Berührung erzeugten Elektricität und des galvanischen Stromes aufgestellt worden sind.



Erstes Capitel.

Elektricitätserregung durch Berührung heterogener Körper.

I. Zwei Metalle.

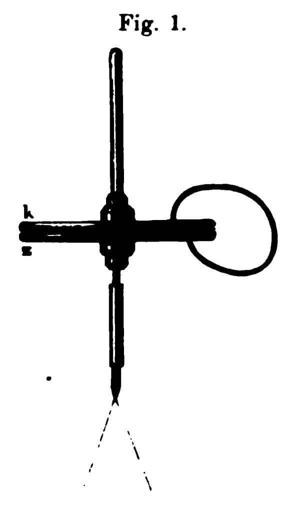
In der Lehre von der Reibungselektricität wird gezeigt, dass zwei heterogene Körper, welche fest auf einander gedrückt und sodann mit Reibung von einander getrennt werden, sich stets mit gleichen Mengen der entgegengesetzten Elektricitäten laden. Bei den meisten Versuchen ist hierbei wenigstens der eine der beiden Körper ein schlechter Leiter. Es entsteht die Frage, in wie weit der Druck, mit dem die Körper auf einander gepresst und die Reibung, mit der sie von einander entfernt werden, auf diese Elektricitätsentwickelung von Einfluss sei. Es lässt sich dies zunächst bei dem Aneinanderlegen metallischer Leiter, bei den sogenannten Volta'schen Fundamentalversuchen studiren, vermittelst deren Volta[1], der Begründer der eigentlich wissenschaftlichen Lehre vom Galvanismus, nachgewiesen hat, dass durch den Contact heterogener Körper allein, auch ohne dabei stattfindende Reibung, eine Elektricitätserregung stattfindet. Wir wollen dieselben im Folgenden in den jetzt gebräuchlichen Formen beschreiben. 1

I. Man schraubt auf ein sehr empfindliches Goldblatt-Elektroskop (am besten ein Fechner-Bohnenberger'sches s. w. u. §. 51) einen Condensator 2

[1] Volta, Gren N. J., Bd. IV, S. 129. 1797;* Ann. de Chim. T. XL, S. 225.* (Vortrag im Institut am 21. Jan. 1801.) Bestätigung der Richtigkeit der Versuche durch die Commission der Pariser Akademie, Gilb. Ann. Bd. X, S. 389. 1802;* Jäger, Gilb. Ann. Bd. XIII, S. 415. 1803;* Pfaff, Gilb. Ann. Bd. LXVIII, S. 273. 1821* und Andere; vorzügl. Fechner, Pogg. Ann. Bd. XXXXI, S. 225. 1837* u. Lehrbuch des Galvanismus. 1829 S. 11 ff.;* Dellmann, Pogg. Ann. Bd. LVIII, S. 49* Péclet, Ann. de Chim. et Phys. [3] T. II, p. 233. 1841.*

(Fig. 1), der aus einer lackirten Kupfer- und einer lackirten Zinkplatte besteht. Man verbindet zwei von Lack freigelassene Punkte der beiden Platten mittelst eines Zink- oder Kupferdrathes, entfernt diesen sodann und hebt die obere Platte des Condensators an ihrem isolirten Glasstiel von der unteren ab. Während vor dem Abheben das Elektroskop keine Anzeichen freier Elektricität gab, divergiren jetzt seine Goldblättchen, und zwar mit positiver Elektricität, wenn die Zinkplatte, mit negativer, wenn die Kupferplatte des Condensators unmittelbar auf das Elektroskop geschraubt war. Es ist hierbei gleichgültig, ob der die Platten verbindende Drath lange oder kurze Zeit mit ihnen in Berührung war. Es ist auch gleich, ob er gerade abgehoben, oder unter Reibung entfernt wird. Die Elektricitätserregung ist also von letzterer unabhängig.

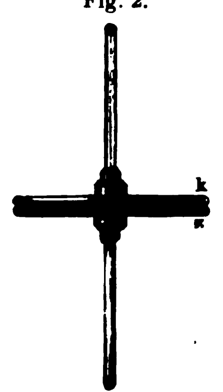
Fig. 1.



II. Mit gleichem Erfolge kann man auch auf das Elektroskop eine nicht lackirte Platte von Zink schrauben und darauf eine an einem isolirten Glasstiel befestigte, gleichfalls auf ihrer Unterfläche nicht lackirte Kupferplatte setzen. Das Elektroskop zeigt zunächst wiederum keine Ladung. Beim Abheben der Kupferplatte erweist sich dann das Elektroskop als positiv elektrisch. — Bei diesem Versuche kann die Kupferplatte drei kleine, nicht lackirte Spitzen von Kupfer tragen, mit welchen sie sich auf die Zinkplatte aufsetzt; nur ist dann die Ladung des Elektroskopes beim Abheben der Kupferplatte geringer.

3 Eine andere Art, die Elektricitätserregung an der Berührungsstelle zweier Metalle nachzuweisen, ist folgende:

Fig. 2.



III. Man schraubt wiederum auf das Goldblatt-Elektroskop einen aus lackirten Kupfer- und Zinkplatten bestehenden Condensator. Man drückt nun zwei wohl auf einander geschliffene, nicht lackirte, an Glasstielen befestigte Platten von Zink und Kupfer (Fig. 2) an einander, hebt sie sodann ohne Reibung von einander ab und bringt die Zinkplatte an die Zinkplatte des Condensators, die Kupferplatte an die Kupferplatte desselben. Man drückt wieder die Platten auf einander, bringt sie nochmals an den Condensator u. s. f. Das Elektroskop giebt noch keinen Ausschlag. Beim Abheben der oberen Platte des Condensators divergiren indess seine Goldblättchen. Die Unter-

suchung der Elektricität des Elektroskopes beweist wie bei den früheren Versuchen, dass das Zink positiv, das Kupfer negativ elektrisch geworden ist. — Man kann durch beliebige Wiederholung der Elektricitätserregung durch Berührung der Platten und Uebertragung der Elektricitäten an den Condensator den Ausschlag der Goldblättchen des Elektroskopes beliebig steigern, so dass der Versuch selbst bei ziemlich unempfindlichen Elektroskopen gelingt.

Man bedient sich häufig zu diesem Versuche eines aus zwei Kupfer- oder Messingplatten bestehenden Condensators und legt sodann, um die directe Berührung der einen (oberen) dieser Platten mit der Zinkplatte des erregenden Plattenpaares zu vermeiden, auf dieselbe ein Blättchen feuchtes Papier, an welches man jedesmal die Zinkplatte heranbringt. — Man muss aber dann voraussetzen, dass die Berührung des feuchten Papiers mit der Kupferplatte des Condensators einerseits und der Zinkplatte andererseits keine wesentliche elektromotorische Erregung hervorruft; eine nicht richtige Voraussetzung, da schon durch diese Berührung die Kupferplatte sich mit positiver Elektricität ladet (vgl. §. 18 u. folg.).

Man stellt den Versuch auch wohl so an, dass man die Kupferplatte des elektricitätserregenden Paares nach ihrer Berührung mit der Zinkplatte an die eine Platte des aus zwei Kupferplatten bestehenden Condensators bringt, während man die andere Condensatorplatte mit der Hand ableitend berührt. Man muss dann auch die Zinkplatte des Erregerpaares vor jeder neuen Berührung mit der Kupferplatte ableitend berühren. — Auch hier würde die nicht ganz richtige Voraussetzung gemacht werden müssen, dass sowohl bei Berührung der kupfernen Condensatorplatte wie auch der Zinkplatte mit der ableitenden feuchten Hand keine Elektricitätserregung aufträte.

Bedient man sich zweier gleicher Condensatoren, die auf zwei Elektroskope geschraubt sind, von denen der eine aus zwei lackirten Kupferplatten, der andere aus einer oberen lackirten Kupfer- und einer unteren Zinkplatte besteht, und verbindet die unteren Platten beider Condensatoren, ebenso wie die oberen Platten derselben durch Kupferdräthe, so erweisen sich nach der Entfernung der Verbindungsdräthe und Abheben der oberen Platten die mit den unteren Platten verbundenen Elektroskope gleich stark mit negativer und positiver Elektricität geladen.

4 Durch die Berührung des Zinks mit dem Kupfer ist also in dem ersteren positive, in letzterem negative Elektricität erregt worden. Da indess vor dem Abheben der Metallplatten von einander oder vor der Entfernung des sie verbindenden Draths die Goldblättchen des Elektroskops nicht divergirten, so muss die positive Elektricität des Zinks durch eine ebenso grosse Menge negativer Elektricität in Kupfer gebunden gewesen sein.

Wir schreiben diese Erregung gleich grosser Mengen der entgegengesetzten Elektricitäten in den beiden sich berührenden Körpern der

Wirkung einer besonderen Kraft, der **elektrischen Scheidungskraft**, zu.

Die elektrische Scheidungskraft ladet die einander berührenden Körper in sehr kurzer Zeit mit den entgegengesetzten Elektricitäten. — Man braucht bei unserm Versuche I. nur einen Moment die Zinkplatte und Kupferplatte mit einander zu verbinden, um das Elektroskop ebenso stark zu laden, wie bei langdauernder Berührung.

Wir haben nicht nöthig, hierbei anzunehmen, dass die elektrische Scheidungskraft neue Elektricitätsmengen erzeugt habe, welche sich von der Berührungsstelle aus in beide Körper verbreiten. Nimmt man an, dass die Körper im unelektrischen Zustande gleiche Mengen positiver und negativer Elektricität enthalten, so kann die elektrische Scheidungskraft bewirken, dass sich bei der Berührung von Zink und Kupfer ein Theil der positiven Elektricität des letzteren zum Zink, eine gleiche Quantität der negativen Elektricität des Zinks zum Kupfer begiebt. In dieser Art könnte man die elektrische Scheidungskraft vorläufig als eine ungleich starke Anziehungskraft der beiden heterogenen Körper gegen die beiden entgegengesetzten Elektricitäten auffassen. Das Zink würde demnach eine grössere Anziehungskraft gegen die positive Elektricität ausüben als das Kupfer, und eine schwächere gegen die negative Elektricität.

5 Die Elektricitätsmengen, welche durch die elektrische Scheidungskraft in die einander berührenden Körper geführt werden, verbreiten sich auf ihren Oberflächen nach denselben Gesetzen, nach denen sich auch die Vertheilung der Elektricität auf zwei beliebigen, einander genäherten und durch die Elektrisirmaschine entgegengesetzt geladenen Körpern gestaltet.

Der eine Theil der entgegengesetzten Elektricitäten muss sich daher an der Berührungsstelle der Körper, wo die Elektricitäten in unmittelbare Nähe kommen können, in grosser Dichtigkeit anhäufen.

Der andere Theil verbreitet sich über die ganze übrige Oberfläche der berührten Körper, hauptsächlich indess an den einander gegenüberliegenden Stellen der Metallflächen, wo sich die Elektricitäten in Folge ihrer gegenseitigen Anziehung anhäufen, so also namentlich bei Verbindung zweier lackirter, auf einander liegender Kupfer- und Zinkplatten durch einen Drath.

Werden nun die heterogenen Metalle an ihren Contactstellen von einander getrennt, und sind sie mit einem Condensator auf die eine oder andere Weise verbunden, so häufen sich die in den Metallen erregten Elektricitäten in letzterem an und binden sich daselbst. Steht die eine Platte des Condensators mit einem Goldblattelektroskop in Verbindung, und hebt man die andere Platte von derselben ab, so verbreitet sich die Elektricität der ersteren frei über die ganze Oberfläche des Elektroskopes und macht so die Goldblättchen divergiren.

6 Eine Annahme von **Volta** und **Pfaff**, dass die Elektricitäten nicht hauptsächlich an der Berührungsstelle der heterogenen Metalle condensirt,

sondern durch die elektrische Scheidungskraft von der Contactstelle fortgetrieben würden [1]) und sich an den anderen Stellen der parallelen Metallplatten binden [2]), wird dadurch widerlegt, dass, je besser die Metallplatten auf einander geschliffen sind, eine desto stärkere elektrische Ladung beim Trennen derselben am Elektroskop wahrgenommen wird [3]). (Péclet [4]) findet freilich das Gegentheil.) Auch widerspräche diese Annahme durchaus den sonst bekannten Gesetzen der Vertheilung der Elektricität auf der Oberfläche der Leiter.

Stellt [5]) man den von uns beschriebenen Versuch II. so an, dass man auf die Zinkplatte des Elektroskopes zuerst eine aufgeschliffene Kupferplatte und auf diese eine an einem Glasstiel befestigte zweite Kupferplatte setzt, so ist beim Abheben dieser zweiten Kupferplatte die Ladung des Elektroskopes äusserst schwach. In diesem Falle gelangt nur die frei über die Oberfläche der heterogenen Metalle verbreitete Elektricität in das Elektroskop, die an ihrer Berührungsfläche sich bindenden Elektricitäten bleiben aber an derselben gebunden.

Bringt man die heterogenen Platten nur an einem Punkte an einander, ohne dass sie parallel über einander liegen, so erhält man bei ihrer Trennung keine Ladung des Elektroskopes, da die an den kleinen Berührungsstellen gebundenen Elektricitätsmengen zu gering sind, um wahrgenommen zu werden, ebenso wie auch die frei über die Oberfläche der Platten sich verbreitenden Elektricitäten. Letztere können sich bei der Anordnung der Platten in paralleler Lage und Verbindung derselben mit einem Drath (Versuch I.) in grösserer Menge auf den gegenüber liegenden Flächen derselben binden. Daher erhält man auch keine Ladung des Elektroskopes, wenn man die auf die Zinkplatte gelegte Kupferplatte in horizontaler Richtung von ihr abschiebt. Es ist dies ein neuer Beweis, dass die Reibung hierbei kein Grund der Erregung der Elektricität ist.

Aus demselben Grunde würde, wenn etwa an der Berührungsstelle der Goldblättchen des Elektroskopes mit dem sie tragenden Metallstabe oder an der Stelle, wo auf letzteren die eine Condensatorplatte geschraubt ist, eine elektrische Scheidungskraft zwischen den daselbst sich berührenden Körpern aufträte, diese doch die Goldblättchen nicht zur Divergenz bringen, da hier keine Bindung der frei über die Oberfläche der verbundenen Leiter ausgebreiteten entgegengesetzten Elektricitäten möglich wäre.

7 Bei den §. 1 bis 5 beschriebenen Versuchsmethoden wird die ganze auf den einander berührenden Metallen angehäufte, freie und an der Contactstelle gebundene Elektricität beobachtet, da man stets die Metalle an ihrer Berührungsstelle trennt. Man erhält demnach dabei um so grössere Elektricitätsmengen, je grösser die einander berührenden Flächen sind.

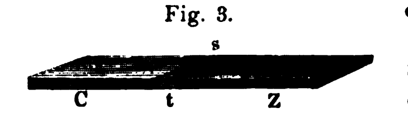
---

1) Volta: Gilb. Ann. Bd. IX. S. 380. 1801* Bd. X. S. 425 1802* Bd. XII. S. 498 1803.* 2) Pfaff, Revision S. 33.* 3) Fechner l. c. §. 1. 4) Péclet l. c. §. 1. 5) Fechner, Lehrbuch S. 23.*

Will man nur die frei über die Oberfläche der heterogenen Körper sich ausbreitenden Elektricitäten bestimmen, so muss man sich einer condensirenden Vorrichtung bedienen, durch welche ein grösserer Theil derselben in dem Elektroskop angesammelt wird.

Man befestigt eine Zink- und eine Kupferplatte *Z* und *C* (Fig. 3), oder zwei solche Stäbe durch Schrauben oder Löthung an dem einen Ende *ts* an einander. — Man berührt mit dem Kupferende dieses Doppelstabes die Kupferplatte eines auf ein Goldblatt-Elektroskop geschraubten Kupfer-Zinkcondensators, während man das umgebogene Zinkende desselben mit der Zinkplatte des Condensators berührt, oder auch dasselbe in der Hand hält, und zugleich mit der andern Hand die Zinkplatte des Condensators ableitet. Entfernt man die Doppelplatte und die ableitende Hand, so ergiebt der Ausschlag des Elektroskopes nach Abheben der Condensatorplatten von einander wiederum eine negative Ladung des Kupfers. — Kehrt man den Versuch um, so dass man das Zinkende des Doppelstabes an die Zinkplatte des Condensators bringt, und sein Kupferende, sowie die Kupferplatte ableitet, so ergiebt das Elektroskop die positive Ladung des Zinks. In beiden Fällen ist die Berührung mit den Händen ohne Einfluss, da sie beiderseits mit gleichen Metallen in Contact sind, und so die Wirkung auf die beiden entgegengesetzt geladenen Condensatorplatten dieselbe ist.

Fig. 3.



Berührt man die Zinkplatte des Condensators mit dem Kupferende, die Kupferplatte mit dem Zinkende des Doppelstabes, so heben sich die Wirkungen beiderseits auf; der Condensator ladet sich nicht. — Bringt man den Doppelstab isolirt an die eine Platte des Condensators, während die andere abgeleitet wird, so erhält derselbe gleichfalls keine Ladung, da dann die Menge der freien Elektricität, welche sich über die Oberfläche der isolirten Hälfte des Doppelstabes verbreiten kann, zu klein ist.

Es wird gewöhnlich angegeben, dass man die vorliegenden Versuche mit dem Zinkkupferstabe auch mit einem aus zwei Kupfer- (oder Messing-) Platten bestehenden Condensator anstellen könne, wenn man die eine Condensatorplatte mit der Hand ableitend berührt, den Doppelstab mit der andern Hand am Zinkende fasst, und die zweite Condensatorplatte mit dem Kupferende desselben berührt. Beim Abheben erweist sich dann die mit dem Doppelstabe berührte Platte negativ. Ebenso soll man, um die positive Erregbarkeit des Zinks nachzuweisen, den Doppelstab am Kupferende und die untere Condensatorplatte mit den Händen ableiten, und nun auf die obere Condensatorplatte ein Blatt feuchtes Papier legen, an welches man das Zinkende des Doppelstabes bringt. Es ladet sich indess hierbei schon durch den Contact des feuchten Körpers, einerseits mit dem Zinkende des Doppelstabes, andererseits mit der Kupferplatte des Condensators, das erstere negativ; ebenso wird bei Zwischen-

legung des feuchten Papiers zwischen das Zinkende des Doppelstabes und die kupferne Condensatorplatte letztere positiv, so dass es unmöglich ist, aus diesen Versuchen sichere Schlüsse zu ziehen.

Die hierbei stattfindenden störenden Einflüsse werden vermieden [1]), wenn man die obere kupferne Condensatorplatte durch einen Kupferdrath mit der inneren Belegung von Zink- oder unächtem Silber- (Zink-) Papier einer Leydner Flasche verbindet, und ihre äussere Belegung sowie die untere kupferne Condensatorplatte zum Erdboden ableitet. Man kann die etwaige elektromotorische Erregung bei dieser Ableitung dadurch compensiren, dass man die äussere Belegung der Leydner Flasche aus unächtem Gold- (Kupfer-) Papier herstellt. Die obere Condensatorplatte ladet sich hierbei mit negativer, die Flasche mit positiver Elektricität, welche durch die auf der äusseren Belegung vertheilte negative Elektricität gebunden wird, während die daselbst frei werdende positive Elektricität in den Erdboden entweicht. —

Aehnliche Versuche, wie mit Zink, Kupfer, können wir mit anderen Metallen, wie Platin oder Gold oder Silber und Zink anstellen (s. w. u.).

8 Wir haben hervorgehoben, wie durch alle Versuche, bei denen durch ein unsymmetrisches Berühren feuchter Leiter mit heterogenen Metallen Elektricitätserregung hervorgerufen werden kann, eine elektrische Erregung zwischen den Metallen selbst nicht mit Sicherheit nachzuweisen ist.

Freilich hat man die Anwendung des feuchten Papiers durch folgenden Versuch [2]) zu rechtfertigen versucht: Man legt an die untere kupferne Collectorplatte eines Condensators ein Blättchen feuchtes Papier, an dieses einen in der Hand gehaltenen Zinkstab, während man die obere kupferne Condensatorplatte ableitet. Bei Entfernung des Zinkstabes und Abheben der Condensatorplatte beobachtet man keine Ladung des Elektroskopes, da, wie man meinte, hier die elektricitätserregende Wirkung des Zinks und Kupfers auf einander durch das Zwischenlegen des feuchten Papiers aufgehoben ist. Indess ist hier keine Elektricitätserregung möglich. Das Zink ist beiderseits mit Feuchtigkeit in Berührung, einerseits mit der des Papiers, andererseits mit der der Hand, welche beide fast gleich elektricitätserregend wirken; das Kupfer der unteren Collectorplatte ist ebenso mit dem feuchten Papier, wie das Kupfer der oberen Condensatorplatte mit der Feuchtigkeit der zur Erde ableitenden Hand oder des sonst zur Ableitung verwendeten Körpers in Berührung, so dass auf beiden Seiten in dem Kreise der mit den Condensatorplatten in Berührung befindlichen Körper Alles symmetrisch ist.

Jedenfalls ist der einseitige Contact der Metalle mit Flüssigkeiten oder feuchten Leitern irgend einer Art bei der Anstellung der Funda-

---

[1]) **Volta**, Ann. de Chim. T. XL, p. 225;* Gilb. Ann. Bd. X, S. 431.* — [2]) **Fechner**, *Galvanismus, S. 17.**

mentalversuche sorgfältigst zu vermeiden oder doch vollkommen zu berücksichtigen und in Rechnung zu ziehen, wenn man irgend sichere Resultate erzielen will. — Die Annahme, dass die elektrische Scheidungskraft zwischen den Metallen und Flüssigkeiten verschwindend klein sei gegen die zwischen den Metallen, wird durch die im folgenden Abschnitt mitgetheilten Versuche über die Elektricitätserregung beim Contact von Metallen und Flüssigkeiten völlig widerlegt.

9 Man hat sich bemüht, nachzuweisen [1]), dass auch da, wo scheinbar keine Flüssigkeiten die Metalle berühren, Bedenken gegen die Beweiskraft der Fundamentalversuche erhoben werden können, und die Elektricitätserregung bei denselben auch ohne Annahme einer elektrischen Scheidungskraft zwischen den Metallen in folgender Art zu erklären versucht. Es ist bekannt, mit wie grosser Kraft reine Metallflächen Gase an ihrer Oberfläche condensiren. Alle metallischen Flächen werden daher stets mit einer dünnen condensirten Gas- und Feuchtigkeitsschicht umhüllt sein, die auf dieselben ebenso, wie z. B. eine Wasserschicht, elektricitätserregend wirken kann. Eine Zinkplatte kann durch diese Berührung, wie beim Contact mit den meisten anderen Flüssigkeiten, mit negativer Elektricität geladen werden, während die condensirte Feuchtigkeitsschicht ebenso stark positiv elektrisch wird. — Nach aussen hin kann diese elektrische Vertheilung direct nicht wahrgenommen werden, da die erregten entgegengesetzten Elektricitäten unmittelbar neben einander gebunden sind.

Setzt man eine solche elektrisch erregte Zinkplatte auf eine auf das Elektroskop geschraubte Kupferplatte, so giebt man den Platten entweder absichtlich nur einzelne Berührungspunkte, oder sie werden selbst beim besten Aufeinanderschleifen nur wenige Berührungspunkte bieten. Es ist ja z. B. bekannt, wie zwei wohl auf einander geschliffene Glasplatten erst nach starker Pressung die Newton'schen Farbenringe zeigen, also erst dann bis zu einem bestimmten messbaren Abstande genähert sind. Stets wird also bis auf die wenigen Berührungspunkte die condensirte Gas- und Feuchtigkeitsschicht die Platten trennen. Die Kupferplatte des Elektroskopes wird durch die Feuchtigkeit viel schwächer negativ erregt, als die Zinkplatte. Durch die Berührungspunkte soll daher ein Theil der negativen Elektricität der Zinkplatte direct durch Leitung auf die Kupferplatte übertreten. Hebt man jetzt die Zinkplatte ab, so erweist sich die Kupferplatte als negativ, und die Zinkplatte mit ihrer Gasschicht bewahrt die in letzterer befindliche, jetzt zum Theil frei gewordene positive Elektricität. Der Versuch, bei welchem zwei isolirte Kupfer- und Zinkplatten zu wiederholten Malen von einander abgehoben und an den Condensator gebracht werden, erklärt sich auf dieselbe Weise, indem jedesmal unmittelbar nach der Abgabe der Elektricitäten der Platten an den Condensator sogleich von Neuem die Luftschichten auf dieselben elektrisch

---

[1]) Vergl. de la Rive Traité T. II, p. 776, 1856.*

erregend wirken. — Auch bei den Versuchen, wo die Zink- und Kupferplatte des Condensators durch das Zink- und Kupferende eines Doppelstabes aus Zink und Kupfer direct mit einander verbunden werden, gilt dieselbe Erklärung; ebenso bei der Ladung zweier Condensatoren, von denen der eine eine untere Zinkplatte, der andere eine untere Kupferplatte trägt, bei Verbindung dieser Platten mit einem Zink- oder Kupferdrath. Bei der Verbindung der oberen kupfernen Condensatorplatte mit der inneren zinnernen Belegung einer Leydner Flasche findet dasselbe statt. Die Zinnbelegung soll wie eine Zinkplatte durch die auf ihr condensirte Feuchtigkeitsschicht stärker negativ werden, als die Kupferplatte am Condensator, und ihre Elektricität also zum Theil in letztere übergehen.

Man hat versucht, diese Erklärungen der Elektricitätserregung bei den Volta'schen Fundamentalversuchen dadurch zu widerlegen, dass man dieselben unter der Glocke der Luftpumpe im Vacuo, in völlig getrockneten Räumen, in Wasserstoffgas und anderen Gasen mit demselben Erfolg wie in der Luft angestellt hat [1]). Bei allen diesen Versuchen ist indess die auf der Oberfläche der Metalle von vorn herein condensirte Gasschicht nicht entfernt, da sie mit einer weit stärkeren Kraft, als dem Druck einer Atmosphäre, auf derselben fest gehalten wird. — Auch wenn man zwei Zink- und Kupferplatten, an welche Platindräthe gelöthet sind, bis auf letztere lackirt, sie auf einander legt und die Platindräthe mit einander verbindet, könnte wohl die hierbei stattfindende Ladung der Platten mit entgegengesetzten Elektricitäten durch die beim Lackiren der Platten stets auf ihrer Oberfläche zurückbleibende, wenn auch äusserst geringe Feuchtigkeitsmenge bedingt sein [2]). Die entgegengesetzten Resultate, welche hierbei von einzelnen Beobachtern erhalten wurden, könnten auf der mehr oder weniger vollständigen Entfernung jener Feuchtigkeit beruhen.

Endlich kann, selbst wenn die Metallplatten einander nicht berühren, elektrische Erregung zwischen ihnen entstehen.

So fand Grove [3]), wenn er zwei Kupfer- und Zinkplatten durch einen Papierring getrennt auf einander legte, die Zinkplatte beim Abheben positiv, die Kupferplatte negativ.

Ebenso näherte Gassiott [4]) zwei vierzöllige Platten von Kupfer und Zink einander bis auf eine Entfernung von $^1/_{100}$ Zoll; er verband sie sodann durch Dräthe mit zwei verticalen Metallscheiben von Gold, welche auf zwei gegenüberliegenden Seiten eines Glases an Metallstielen angekittet waren, und zwischen denen an einem Metallstab ein Goldblatt hing. Wurde dem Goldblatt durch eine trockne Säule, welche an dem einen Ende abgeleitet war, Elektricität mitgetheilt, so bewegte sich dasselbe beim Trennen der Kupfer- und Zinkplatte nach der einen Scheibe des Apparates, und zeigte dadurch wiederum, dass das Zink positiv, das Kupfer

---

[1]) Pfaff, Ann. de Chim. et Phys. T. XVI, p. 286.* (De la Rive behauptet das Gegentheil, Ann. de Chim. et Phys. T. XXXIX, p. 311. 1828.*) — [2]) Péclet, Ann. de Chim. et Phys. [3] T. II, p. 250.* — [3]) Grove, Literary Gazette. 21. Jan. 1843. — [4]) Gassiott, Phil. Mag. Bd. XXV, S. 283. 1844.*

negativ geworden war. Da in diesen Beispielen der Papierring oder die feuchte Luft zwischen den Metallplatten die Stelle des feuchten Leiters übernimmt, so sollte man erwarten, dass analog den später zu beschreibenden Erscheinungen bei der trocknen Säule das Zink sich negativ, das Kupfer positiv ladet.

Will man also bei diesen Versuchen die Elektricitätserregung den Metallen allein zuschreiben, so müssten dieselben auf verhältnissmässig sehr grosse Entfernungen ihre Elektricitäten austauschen können.

Indess bedürfen diese Versuche wohl noch einer sehr gründlichen Prüfung und Wiederholung, da sich nicht wohl übersehen lässt, in wie weit bei denselben die Metallplatten oder die dieselben mit den Goldscheiben verbindenden Dräthe mit den Händen oder anderen Metallen berührt wurden u. s. f.

Wir werden übrigens noch später auf den grossen Einfluss zurückkommen, welchen die auf der Oberfläche der Metalle condensirten Gase auf ihr elektromotorisches Verhalten ausüben.

Durch die vorliegenden Erklärungsversuche ist freilich durchaus nicht bewiesen, dass beim Contact zweier Metalle allein eine elektromotorische Kraft nicht auftritt, indess zeigen sie doch, wie man noch stets eine andere Ursache der Elektricitätserregung, als den Metallcontact, bei den Fundamentalversuchen annehmen könnte. — Jedenfalls ergeben auch diese Erklärungsversuche, dass bei Anstellung der Fundamentalversuche die allergrösste Umsicht und Sorgfalt erforderlich ist. Einen Beweis hierfür liefern auch die vielen, in älterer und neuerer Zeit erhaltenen, sehr oft einander widersprechenden Resultate.

10 Wollen wir uns Rechenschaft geben, auf welche Weise durch den Metallcontact eine Vertheilung der freien Elektricitäten in den einander berührenden Metallen eintreten kann, so werden wir dazu etwa folgende Betrachtungen anstellen.

Werden die heterogenen Metallplatten A und B bis auf eine geringe Entfernung einander genähert, so ziehen sie sich in Folge der Adhäsionskräfte an. Bei ihrer gegenseitigen Berührung verlieren sie die ihnen durch diese Anziehung ertheilte lebendige Kraft der Bewegung. (Nehmen wir an, dass die Moleküle der Metalle in permanenten Schwingungen sich befinden, so könnte auch, wenn bei dem Contact der heterogenen Metalle die ungleichzeitig schwingenden Moleküle einander berühren, hierbei eine Abänderung ihrer Schwingungen unter Verlust von lebendiger Kraft eintreten.) Die verlorene lebendige Kraft setzt sich zum grossen Theil in Wärme um. Ein kleiner Theil derselben wird aber darauf verwendet, die vorher nicht getrennten Elektricitäten anders zu vertheilen. Wie wir schon oben erwähnt, laden sich, etwa in Folge einer ungleichen Anziehung für die beiden Elektricitäten, die aneinander gebrachten Körper mit gleichen Mengen positiver und negativer Elektricität. Werden die Metallplatten von einander getrennt, so ist hierzu

eine bestimmte Arbeit erforderlich. Ein Theil derselben wird dazu verwendet, um die Elektricitäten von einander zu trennen; ein anderer Theil wird zur Anordnung derselben auf den Platten nach den elektrostatischen Gesetzen verbraucht. Könnten wir die Platten durch einen dünnen Drath mit einander verbinden, dessen Contact mit ihnen nicht weiter elektricitätserregend wirkte, so würde bei der Ausgleichung der Elektricitäten in demselben eine Wärmemenge erzeugt werden, die der vorher auf die Vertheilung der Elektricitäten verwendeten lebendigen Kraft und der bei der Trennung der mit den entgegengesetzten Elektricitäten geladenen Platten verbrauchten Arbeit entspräche. —

11 Um diese Verhältnisse näher zu erläutern und auf ein bestimmtes Maass zurückzuführen, gehen wir von dem bekannten Gesetz der Elektrostatik aus, dass zwei elektrische Massen, $\pm m$ und $\pm m_1$, sich in der Entfernung r mit der Kraft $\frac{m \cdot m_1}{r^2}$ anziehen oder abstossen, je nachdem sie ungleichnamig oder gleichnamig sind. Als Einheit der elektrischen Massen bezeichnen wir dabei diejenigen, welche, in der Entfernung Eins (1^{mm}) auf einander wirkend, einander die Beschleunigung Eins ertheilen. Bezeichnen wir nun den Werth $\frac{m m_1}{r}$ als das Potential der elektrischen Massen auf einander, so ist bei der Einwirkung beliebig vertheilter elektrischer Massen in einem Körper die beschleunigende Kraft, mit welcher irgend eine positive elektrische Masseneinheit in dem Körper nach irgend einer Richtung s bewegt wird, gleich der mit dem — Zeichen versehenen Aenderung des Gesammtpotentials V aller elektrischen Massen auf jene Masseneinheit nach der Richtung s, also gleich $-\frac{dV}{ds}$.

Werden nun von den Molekülen zweier einander berührender Metalle A und B die Elektricitäten ungleich stark angezogen, so werden sich doch im Innern derselben diese Anziehungskräfte aufheben, da sie nach allen Richtungen gleich wirken. Sind die Elektricitäten bei dem Contact von A und B vertheilt, so müssen daher auch, wenn daselbst die Elektricitäten im Gleichgewicht sein sollen, die von jenen Elektricitäten auf die Elektricitäten im Innern der Körper ausgeübten beschleunigenden Kräfte nach allen Richtungen Null sein, d. h. die Differentiale der Potentiale jener Elektricitäten auf die elektrische Masseneinheit daselbst verschwinden, die Potentiale selbst im ganzen Innern eines jeden Metalles constant sein; es findet sich daselbst keine freie Elektricität vor. Die Potentiale im Innern von A und B seien V_a und V_b. — An der Oberfläche und Grenzfläche der Metalle wird indess, da die Masse nur einseitig oder ungleich vertheilt ist, die Wirkung der Molekularkräfte nicht verschwinden. Sind jene Flächen stetig gekrümmt, so heben sich ihre in den Tangentialebenen zu denselben liegenden Componenten auf, ihre in der Normale zu denselben wirkende Componente wird eine Function $f(N)$ der nor-

malen Entfernung N des betrachteten Punktes von der Fläche. Ist ebendaselbst das Potential aller elektrischer Massen auf die (positive) elektrische Masseneinheit gleich V, so muss, wenn sich ein Gleichgewichtszustand hergestellt hat

$$\frac{dV}{dN} - f(N) = 0 \quad \text{oder} \quad dV = f(N)\,dN$$

sein. Es muss sich also nahe an jenen Flächen der Werth des Potentials ändern, mithin eine Schicht freier Elektricität von variabler Dichtigkeit vorhanden sein. — Berühren sich zwei Metalle A und B, welche wir als unendlich ausgedehnt annehmen, an einer ebenen oder schwach gekrümmten Trennungsfläche, so wird für ein im Abstand N von derselben gelegenes elektrisches Theilchen dieselbe Gleichung gelten. Integriren wir dieselbe von $-\infty$ bis $+\infty$, so ist

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dV = \int_{-\infty}^{+\infty} f(N)\,dN.$$

Da im ganzen Innern der Körper die Potentialwerthe constant sind, so ist der erstere Werth gleich $V_b - V_a$; der zweite Werth lässt sich in drei Theile $\int_{-\infty}^{x} f(N)\,dN + \int_{x}^{y} f(N)\,dN + \int_{y}^{+\infty} f(N)\,dN$ zerlegen, wo x und y die Abstände N von der Trennungsfläche sind, innerhalb deren $f(N)$ noch einen merklichen Werth hat. Dann wird das erste und letzte Integral gleich Null; das mittlere reducirt sich auf eine, von der Natur der Körper abhängige Constante, so dass also beim Uebergang von dem einen zum anderen Körper ein Sprung in dem Potentialwerth eintritt. Dasselbe Verhältniss tritt in gleicher Weise in endlichen Körpern ein, wenn die Grenzen der Integration für N grösser als x und y zu nehmen sind.

Da ferner $\frac{d^2V}{dN^2} = \frac{df(N)}{dN}$ ist, so folgt die Dichte der Elektricität an dem betrachteten Punkte $\varrho = -\frac{1}{4\pi}\frac{df(N)}{dN}$ [1]), und, wenn die Grösse der Contactstelle der Metalle gleich F ist, unter Annahme einer gleichen Vertheilung der Elektricitäten auf derselben, die Gesammtmenge der auf der einen und anderen Seite der Contactstelle verbreiteten Elektricitäten

---

[1]) Nach der bekannten Formel $\Delta^2 V = -4\pi\varrho$, in welcher in diesem Falle die linke Seite gleich $\frac{d^2V}{dN^2}$ zu setzen ist.

$$M_b = -\frac{1}{4\pi}F\int_0^\infty \frac{df(N)}{dN}dN = +\frac{1}{4\pi}Ff(o);$$

$$M_a = +\frac{1}{4\pi}F\int_{-\infty}^0 \frac{df(N)}{dN}dN = -\frac{1}{4\pi}Ff(o),$$

wo für $N = \pm\infty$ in beiden Metallen $f(N) = 0$ wird und wir $f(N)$ für $N = o$, gleich $f(o)$ gesetzt haben. — Die Gesammtmenge $M_a + M_b$ der in beiden Metallen an den Contactstellen angehäuften Elektricitäten ist mithin gleich Null.

Können wir annehmen, dass die Anziehung einer unendlich ausgedehnten ebenen Schicht von der Dicke Eins auf ein ausserhalb liegendes elektrisches Theilchen bei allen Metallen derselben Function $\varphi(\varrho)$ seiner Entfernung von der Schicht proportional ist und sich die Anziehungen selbst nur durch constante Factoren unterscheiden, so wird, wenn die Metalle A und B sich in einer ebenen oder schwach gekrümmten Fläche (deren Krümmungsradien gegen x und y, welche in diesem Falle einander gleich werden, sehr gross sind) berühren, auf ein im Abstand N von der Trennungsfläche in dem einen oder anderen Metall liegendes elektrisches Theilchen durch die Molekularkräfte die beschleunigende Kraft

$$f(N) = (\beta - \alpha)\int_N^\infty \varphi(\varrho)\,d\varrho$$

ausgeübt werden. Es wäre dann $f(N)$ für $N = \pm N$ die gleiche, die Vertheilung der positiven und negativen Elektricität zu beiden Seiten der Trennungsfläche ebenfalls die gleiche. — Für $N = o$ würde $f(o) =$ const. $(\beta - \alpha)$; sie entspräche also der Differenz der Anziehungen der zwei Metalle für sich auf ein an ihrer freien ebenen Oberfläche liegendes elektrisches Theilchen. In diesem Falle würde auch $\int_{-\infty}^{+\infty} f(N)\,dN$ oder die Potentialdifferenz $V_b - V_a$ beim Contact verschiedener Metalle dem ihnen eigenthümlichen Werth $\beta - \alpha$ proportional sein.

Als Maass der an der Contactstelle der Metalle wirkenden elektrischen Scheidungskraft können wir die beschleunigende Kraft $f(o)$ nehmen, die also durch die ungleiche Anziehung der Massen der Metalle gegen die Elektricität daselbst bestimmt und der Differenz $\beta - \alpha$ proportional ist.

Gewöhnlich bezeichnet man indess die Differenz der Potentiale $V_b - V_a$ der elektrischen Massen auf der Oberfläche der Metalle auf ein in dem einen oder anderen Metalle gelegenes elektrisches Theilchen von der Einheit der Masse als die elektromotorische Kraft oder Spannungsdifferenz zwischen den Metallen, welche unter den obigen Annahmen ebenfalls $\beta - \alpha$ *proportional ist.*

Insofern nun die Aenderung eines Potentials stets einer bestimmten Arbeit entspricht, würde somit die elektromotorische Kraft durch eine Arbeitsgrösse gemessen werden, welche, abgesehen von den Verhältnissen in den die Grenzfläche bedeckenden elektrischen Schichten, der bei der Vertheilung der Elektricitäten in den Metallen verlorenen lebendigen Kraft entspricht.

Wir bezeichnen die elektromotorischen Kräfte zwischen zwei Körpern, indem wir zwischen ihre Namen oder ihre chemischen Zeichen einen verticalen Strich setzen, wie z. B. Zink | Kupfer oder Zk | Cu. Drücken wir die Grösse der elektromotorischen Kräfte in Zahlen aus, so geben wir denselben das positive oder negative Vorzeichen, jenachdem der bei der Bezeichnung der elektromotorischen Kraft zuerst genannte Körper sich bei der Berührung mit dem zweiten mit positiver oder negativer Elektricität ladet.

12 Legt man zwei Metallplatten von gleicher Gestalt und Grösse an einander, so müssen sich die entgegengesetzten Elektricitäten auf ihrer Oberfläche in gleicher Weise vertheilen. Dann sind die Potentiale V_a und V_b in den beiden Platten einander gleich und entgegengesetzt. Werden nun genau gleichgestaltete Platten von verschiedenen Metallen gebildet, so sind in jedem Falle die oben betrachteten Potentiale sowohl den gesammten, auf den Platten angehäuften Elektricitäten, als auch den auf der Einheit ihrer Oberfläche an ähnlich liegenden Punkten angehäuften Elektricitätsmengen, oder der Dichtigkeit der Elektricitäten daselbst proportional. Diese Dichtigkeit nennt man häufig die freie Spannung an der Oberfläche. Für den hier betrachteten Fall ist also die elektromotorische Kraft zwischen zwei Metallen sowohl den nach ihrer Trennung in ihnen beobachteten freien Elektricitäten, wie auch der freien Spannung an gleich gelegenen Punkten der einander berührenden Platten proportional.

Haben die Platten verschiedene Gestalt und Grösse, so müssen die entgegengesetzten Elektricitätsmengen, welche durch die elektrische Scheidungskraft in sie hineingeführt werden, einander gleich sein und sich so vertheilen, dass die Differenz der Potentiale stets dieselbe bleibt. Diese Elektricitätsmengen können sehr verschieden sein; sie werden z. B. zunehmen, wenn zwei Theile der Metalle nach Art eines Condensators übereinander geschichtet sind.

13 Denken wir uns nochmals zwei Metallplatten A und B in der Art an einander gelegt, dass das Potential der durch die elektrische Scheidungskraft auf ihrer Oberfläche vertheilten freien Elektricitäten auf die Punkte im Innern der Platten A und B resp. V_a und V_b sei. Ist die elektromotorische Kraft zwischen den zwei Metallen von einer zufälligen äussern Elektrisirung ihrer Oberfläche, durch welche im ganzen Innern ein constantes Potential erzeugt würde, unabhängig, so muss, wenn hierdurch

das Potential in dem einen Metall A von V_a auf Null reducirt wird, das Potential in der Platte B gleich $V_b - V_a$ werden. Die Differenz der Potentiale in beiden Platten ist also dieselbe wie vorher. Haben die an einander gelegten Metallplatten A und B gleiche Gestalt, ist die Dichtigkeit der freien Elektricitäten an zwei correspondirenden Stellen derselben $+E$ und $-E$ und führen wir den Platten von aussen eine solche Elektricitätsmenge zu, dass z. B. jene gleich gelegenen Stellen sich dadurch mit den gleichen Elektricitätsmengen $+E$ laden würden, so addiren sich wiederum die durch die elektrische Scheidungskraft und die äussere Elektrisirung erzeugten Ladungen, und die betrachteten Stellen der Platten erhalten die Ladungen $2E$ und 0. Könnten wir, statt durch Zuführung statischer Elektricität, etwa durch Ableitung zum Boden die freie Elektricität an der ersten Stelle auf Null reduciren, ohne hierdurch eine neue elektrische Scheidungskraft hervorzurufen, so würde in gleicher Weise zur Erhaltung des Gleichgewichts der Elektricitäten die Menge der entgegengesetzten Elektricität auf der correspondirenden Stelle der anderen Platte auf das Doppelte steigen. — Man pflegt deshalb zu sagen, dass durch die elektrische Scheidungskraft die Differenz der freien Spannungen $(+E-(-E))$ und $2E - 0)$ an correspondirenden Stellen der einander berührenden Körper constant erhalten wird.

14 Untersucht man die elektrischen Ladungen, welche die verschiedenen Metalle bei ihrer Berührung mit einander erhalten, so kann man die Metalle in eine Reihe ordnen, in welcher jedes Metall, mit irgend einem der folgenden berührt, positiv elektrisch wird, dieses aber negativ.

Man bezeichnet die so gefundene, und zuerst von Volta ermittelte Reihe der Metalle als ihre Spannungsreihe. In dieselbe fügen sich neben den Metallen noch einige Schwefelverbindungen und Superoxyde ein.

Um die Stellung der Körper in der Spannungsreihe zu bestimmen, kann man entweder untersuchen, mit welcher Elektricität sie sich bei Berührung mit anderen Körpern laden, deren Reihenfolge in der Spannungsreihe man schon bestimmt hat; oder man bringt die zu untersuchenden gleichgestalteten Körper alle mit einem Körper, z. B. Zink oder Kupfer, in Berührung, bringt den einen von ihnen nach einer der oben beschriebenen Methoden an einen Condensator, und beobachtet den Ausschlag der Goldblättchen des mit ihm verbundenen Elektroskopes. Je grösser derselbe ist, desto weiter müssen die Körper von dem mit ihnen berührten Körper in der Spannungsreihe abstehen.

Einige von den auf diese Art gefundenen Reihen, in welchen die zuerst genannten Metalle in Berührung mit den später genannten positiv werden, sind folgende:

Reihe Volta's[1]): Zink, Blei, Zinn, Eisen, Kupfer, Silber, Gold, Kohle, Graphit, Braunstein.

---

[1]) Volta, Ann. de Chim. et Phys. T. XL, p. 225; * Gilb. Ann. Bd. X, S. 421, 1802.*

Reihe Seebeck's[1]): Zink, polirtes Blei, Zinn, rauhes Blei, Antimon, Wismuth, Eisen, Kupfer, Platin, Silber. (Erhalten mittelst an einander gelegter Metallscheiben, bei Temperaturen von 12 bis 14° C. Die Reihe gilt auch bei höheren Temperaturen, wenn beide Metalle gleich warm sind.)

Reihe Péclet's[2]): Zink, Blei, Zinn, Wismuth, Antimon, Eisen, Kupfer, Gold (nach den Methoden §. 2).

Reihe Munk's[3]): Kupfer, Silber, Kohle, Gold, schwarzes Schwefelquecksilber, Schwefelkies, Braunstein, Bleisuperoxyd.

Reihe Pfaff's[4]): Zink, Cadmium, Zinn, Blei, Wolfram, Eisen, Wismuth, Antimon, Kupfer, Silber, Gold, Uran, Tellur, Platin, Palladium.

Bei der Aufstellung dieser Reihen (namentlich auch der zuletzt genannten) ist nicht immer die Berührung der an einander gebrachten Körper oder der Condensatorplatten mit den feuchten Fingern vermieden worden.

Es ist zu beachten, dass hier häufig diejenigen Metalle, die in Berührung mit Wasser elektromotorische Kräfte von sehr verschiedener Grösse entwickeln, bei ihrem Contact die grössten Elektricitätserregungen hervorrufen.

In quantitativer Beziehung zeigen die der Spannungsreihe angehörigen Körper ein besonderes Verhalten. So fand Volta[5]) mit Hülfe eines Strohhalmelektrometers die elektromotorische Erregung:

$$\begin{array}{llll} \text{Zink} \mid \text{Blei} = 5 & \text{Kupfer} \mid \text{Silber} = 1 \\ \text{Blei} \mid \text{Zinn} = 1 & \text{Zink} \mid \text{Silber} = 12 \\ \text{Zinn} \mid \text{Eisen} = 3 & \text{Zinn} \mid \text{Kupfer} = 5 \\ \text{Eisen} \mid \text{Kupfer} = 2 & \text{Zink} \mid \text{Eisen} = 9. \end{array}$$

Jedenfalls sind indess diese Zahlen nur als erste Annäherung an die richtigen Werthe zu betrachten. — Vergleicht man aber die elektromotorische Erregung Zink | Silber = 12 mit denen der übrigen Körper, so ist:

$$\text{Zk} \mid \text{Pb} + \text{Pb} \mid \text{Sn} + \text{Sn} \mid \text{Fe} + \text{Fe} \mid \text{Cu} + \text{Cu} \mid \text{Ag} = \text{Zk} \mid \text{Ag} = 12.$$

Ebenso erhält man:

$$\text{Sn} \mid \text{Fe} + \text{Fe} \mid \text{Cu} = \text{Sn} \mid \text{Cu} = 5$$
$$\text{Zk} \mid \text{Pb} + \text{Pb} \mid \text{Sn} + \text{Sn} \mid \text{Fe} = \text{Zk} \mid \text{Fe} = 9.$$

In der Spannungsreihe:

+ Zink	Eisen 3
Blei 5	Kupfer 2
Zinn 1	Silber 1 —

ist daher die elektromotorische Erregung zwischen zwei Metallen gleich der Summe der elektromotorischen Erregungen zwischen den einzelnen, zwischen jenen Metallen stehenden Gliedern.

---

[1]) Seebeck, Abhandl. d. Berlin. Akad. 1822 bis 1823, S. 295.* — [2]) Péclet, Ann. de Chim. et Phys. [3] T. II, p. 243, 1841.* — [3]) Munk af Rosenschöld, Pogg. Ann. Bd. XXXV, S. 55. 1835.* — [4]) Pfaff, Pogg. Ann. Bd. LI, S. 209. 1840.* — [5]) Volta, l. c.

Dieses von **Volta** aufgestellte Gesetz der Spannungsreihe lässt sich noch auf eine andere Art nachweisen. 15

Verbindet man nämlich die beiden Platten von Zink und Kupfer eines Condensators, statt mittelst eines Zink- oder Kupferdrathes, durch einen beliebigen anderen Drath, oder durch eine Reihe zusammengelötheter Dräthe von verschiedenem Metall, so erhält man stets genau denselben Ausschlag. Es folgt hieraus unmittelbar, dass die elektrische Spannung zweier Metalle dieselbe ist, wie die Summe aller Spannungen einer Reihe mit einander verbundener Metalle, deren Endglieder jene beiden Metalle sind.

Nehmen wir an, dass die elektromotorischen Kräfte einer ungleichen Anziehung der Elektricitäten durch die an der Contactstelle der verschiedenen Metalle liegenden Moleküle zuzuschreiben seien, so ergiebt sich das Gesetz der Spannungsreihe unmittelbar. Es seien z. B. 4 Metalle A, B, C, D über einander gelagert. Ihre Anziehungen gegen die eine oder andere Elektricität mögen unter sonst gleichen Verhältnissen den Constanten $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ entsprechen, die nur von der Natur jedes Metalles abhängig sind (vgl. §. 11).

Ist in dem unteren Metall das Potential der auf der Oberfläche der Platten angehäuften freien Elektricitäten stets gleich V_a gemacht, ist es in den darauf folgenden Platten V_b, V_c, V_d, so ist auch

$$A \mid B = V_b - V_a$$
$$B \mid C = V_c - V_b$$
$$C \mid D = V_d - V_c$$
$$\text{also } A \mid B + B \mid C + C \mid D = V_d - V_a$$

und beim directen Aufeinanderlegen von A und D

$$A \mid D = V_a - V_\delta,$$

wenn V_δ das hierbei in der Platte D erzeugte Potential bezeichnet. Da nun aber bei Berührung je zweier der betrachteten Platten

$$V_b - V_a = k(\beta - \alpha)$$
$$V_c - V_b = k(\gamma - \beta)$$
$$V_d - V_c = k(\delta - \gamma)$$

wo k eine Constante ist, und auch

$$V_\delta - V_a = k(\delta - \alpha),$$

so ist auch $V_\delta = V_d$, und $A \mid B + B \mid C + C \mid D = A \mid D$.

Die numerischen Werthe der Spannungsdifferenzen zwischen den Metallen sind durch sorgfältige Versuche von **Kohlrausch** bestimmt worden. 16

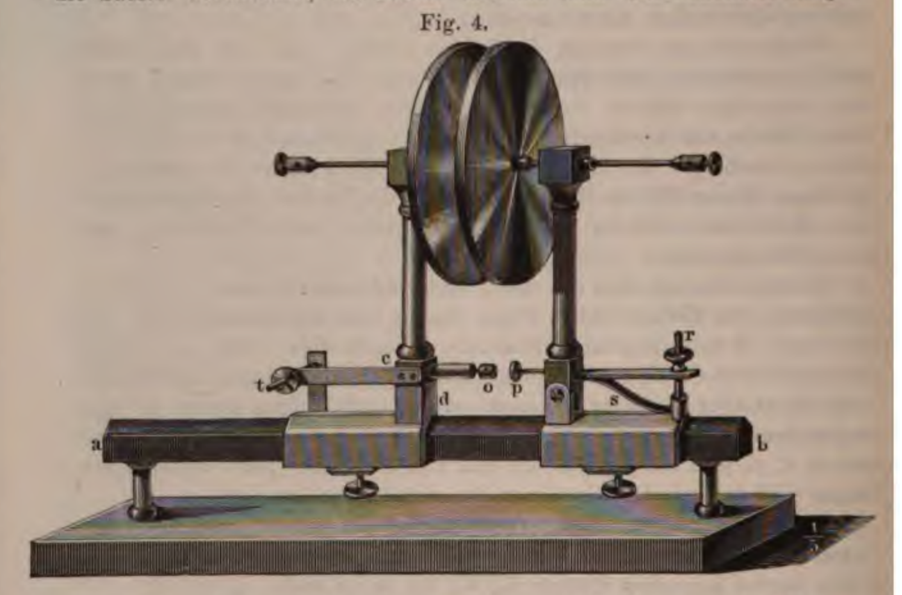
Kohlrausch[1]) bediente sich zu seinen Versuchen eines besonderen Condensators, dessen Einrichtung mit einigen unwesentlichen Veränderungen in der mechanischen Ausführung folgende ist (Fig. 4 a. f. S.):

Auf einem Stahlprisma ab bewegen sich zwei Schlitten von Messing.

[1]) Kohlrausch, Pogg. Ann. Bd. LXXXVIII, S. 465. 1853.*

Auf jedem derselben ist ein Säulchen von Holz aufgesetzt. Oben sind die Säulen durchbohrt, die Löcher daselbst sind mit Schellack ausge-

Fig. 4.



gossen, in welchen Dräthe eingeschmolzen sind, die einerseits Klemmschrauben, andererseits die verticalen Condensatorplatten tragen. Die Säule links ist in ihren Sockel *d* eingeschraubt und kann durch den Arm *c* und die Schraube *t* um ihre Axe ein wenig in horizontaler Richtung gedreht werden; die Säule rechts ist an ihrem Sockel durch ein Charnier befestigt und kann durch die Schraube *r* vor- und rückwärts geneigt werden. Die Feder *s* sucht sie dabei stets in die verticale Stellung zurückzuführen. Auf diese Weise können die Condensatorplatten genau einander parallel gestellt werden. Der Knopf *p* und das Schräubchen *o* dienen dazu, beim Aneinanderschieben der Schlitten die Condensatorplatten stets genau in derselben Entfernung von einander zu erhalten. Dieselben sind nicht lackirt; als Isolator dient also nur die zwischen ihnen vorhandene Luftschicht.

Die Condensatorplatten werden aus verschiedenen Metallen, Zink und Kupfer, oder Platin und Zink etc. gewählt. Man verbindet sie für einen Moment durch einen Metalldrath, welcher an einen Harzstab angekittet ist, entfernt sodann die eine Condensatorplatte von der anderen und bringt sie mit einem Dellmann'schen Elektrometer [1]) in Verbindung, an dem man, sei es durch Messung der Ablenkung der Nadel, sei es durch Messung des Winkels, um den man den dieselbe tragenden Faden tordiren muss, um sie in eine bestimmte Lage zurückzuführen, die in der Conden-

---

[1]) Kohlrausch, Pogg. Ann. Bd. LXXII, S. 353* u. Bd. LXXIV, S. 499.*

satorplatte angehäufte Elektricitätsmenge bestimmen kann. Kohlrausch hat zu diesem Zweck weitläufige Tabellen construirt, nach denen man den Einfluss der Luftströmungen etc. auf den Stand der Nadel des Elektrometers corrigirt. Da indess beim Einsetzen verschiedener Condensatorplatten von verschiedenem Metall die Platten nicht genau gleichen Abstand von einander behalten, und so die Verstärkungszahl des Condensators jedesmal eine andere ist, so muss derselbe erst durch eine constante Elektricitätsquelle geladen und mit dieser Ladung seine Ladung bei Verbindung seiner Platten verglichen werden. Als eine solche Quelle benutzte Kohlrausch die Daniell'sche Kette, bestehend aus einer Zink- und Kupferplatte, die resp. in Zinkvitriollösung und Kupfervitriollösung sich befinden, welche Lösungen durch eine poröse Thonwand von einander getrennt sind. Bei Ableitung der Zinkplatte dieser Kette erweist sich die Kupferplatte als positiv elektrisch. Wir wollen die Potentialdifferenz an den beiden Platten dieser Kette mit F bezeichnen. Es wurden nun folgende Versuche angestellt [1]:

1. Die Platten des Condensators, wir wollen annehmen, von Zink und Platin, wurden direct mit einander verbunden und ihre Ladung bestimmt. Dadurch ergab sich die der elektromotorischen Kraft $A = Zk \mid Pt$ proportionale Ladung.

2. Die Kupferplatte der Daniell'schen Kette wurde mit der Platinplatte, die Zinkplatte derselben mit der Zinkplatte des Condensators verbunden. Er lud sich dabei durch die elektromotorische Erregung $B = F - Cu \mid Pt$. ($Cu \mid Pt$ mit dem negativen Vorzeichen, da Platin gegen Kupfer negativ ist.) — Nach dem Volta'schen Gesetz der Spannungsreihe (welches also als richtig vorausgesetzt wird), ist: $Cu \mid Pt = Cu \mid Zk + Zk \mid Pt$, also auch $B = F - Cu \mid Zk - Zk \mid Pt = F + Zk \mid Cu - Zk \mid Pt$. Werden die Endplatten der Daniell'schen Säule durch einen Kupferdrath verbunden, so ist in ihrem geschlossenen Kreise die elektromotorische Kraft $D = F + Zk \mid Cu$ thätig. Es ist also auch $B = D - Zk \mid Pt$ [2]).

3. Die Zinkplatte der Daniell'schen Kette wurde mit der Platinplatte, die Kupferplatte derselben mit der Zinkplatte des Condensators verbunden. Die Ladung desselben erfolgte durch die elektromotorischen Kräfte $C = Zk \mid Cu + F + Zk \mid Pt = D + Zk \mid Pt$.

Aus den Werthen B und C kann die elektromotorische Kraft $Zk \mid Pt$ und D berechnet werden. Es differirt im Allgemeinen der aus A direct gefundene Werth $Zk \mid Pt$ nur wenig von dem auf diesem Wege gefundenen Werth derselben elektromotorischen Kraft.

Kohlrausch benutzte stets zwei Condensatoren, den einen von Zink- und Kupferplatten, den andern von zwei anderen Platten. Beide Condensatoren wurden unmittelbar hinter einander mit der Daniell'schen

[1]) Kohlrausch, Pogg. Ann. Bd. LXXXII, S. 1. 1851.* — [2]) Ueber die Bedeutung der Werthe D und F vergl. auch Anm. zu §. 36.

Kette verbunden, damit man, ehe eine Verminderung ihrer elektromotorischen Kraft stattfand, die elektromotorischen Kräfte der die Condensatoren bildenden Metalle mit derselben vergleichen konnte. — Die auf diese Weise gefundenen elektromotorischen Kräfte verschiedener Metalle sind in folgender Tabelle unter II. verzeichnet [1]). Unter I. sind ältere Bestimmungen von Kohlrausch angegeben, bei denen die Condensatorplatten durch Seidenschnüre in verticaler Lage einander gegenüber erhalten wurden. Die elektromotorische Kraft Zk | Cu ist gleich 100 gesetzt.

	I.	II.
Zk | Cu	100	100
Zk | Au	112,7	115
Zk | Ag	105,6	109
Zk | Pt	106,4	123
Zk | Fe	74,7	—

Statt der Gold-, Silber-, Platin- und Eisenplatten dienten Kupfer- und Messingplatten, die auf galvanischem Wege mit den betreffenden Metallen überzogen waren. — Die Differenzen der Angaben I. und II. beruhen darauf, dass bei den älteren Beobachtungen I. das verschiedene Verhalten der oxydirten und blanken Zinkplatten nicht berücksichtigt war. Die Angaben II. beziehen sich auf eine kurz vorher gereinigte Zinkplatte. Eine oxydirte Zinkplatte ist gegen eine reine negativ, und zwar ist die elektromotorische Kraft zwischen beiden Zk | Zk O = 0,399 Zk | Cu.

Berechnete Kohlrausch nach den Angaben I. die elektromotorischen Kräfte Fe | Cu u. s. w., indem er, gemäss dem Gesetz der Spannungsreihe Fe | Cu = Zk | Cu — Zk | Fe setzte, und bestimmte dieselben direct durch das Experiment, so erhielt er:

	Berechnet:	Beobachtet:
Fe | Cu	25,3	31,9
Fe | Pt	32,3	32,3
Fe | Au	38	39,7
Fe | Ag	30,9	29,8

Bis auf die Werthe Fe | Cu stimmen diese Zahlen sehr gut.

Für D ergab sich im Mittel, wenn Zk | Cu = 4,17 ist:

$$D = 8{,}68, \text{ also}$$
$$F = 4{,}51.$$

Nach einem ganz analogen Verfahren fand Gerland [2]) an mehreren, längere Zeit an der Luft aufbewahrten oder sorgfältig mit Smirgel, Al-

[1]) Kohlrausch, Pogg. Ann. Bd. LXXXVIII, S. 472. 1853.* — [2]) Gerland, Pogg. Ann. Bd. CXXXIII, S. 513. 1868.*

ohol, Leinen und Leder geputzten Metallplatten folgende elektromotorische Kräfte:

	Blank:	An der Luft gelegen:
Zk | Cu	100	100
Zk | Ag	108,7	144,3
Cu | Ag	—	44,3
Zk | Au	115,0	—
Cu | Au	12,7	—

Auch Hankel[1]) hat ähnliche Messungen ausgeführt. Eine beiderseits eben geschliffene Kupferplatte von 95^{mm} Durchmesser (die Condensatorplatte) trug an ihrem Rande drei je 18^{mm} lange, in gleichen Winkeln hervortretende Fortsätze, in deren Enden drei 30^{mm} lange, mit Schellack überzogene Glasstäbchen eingesetzt waren. An denselben waren drei dünne $1,2^{m}$ lange Kupferdräthe befestigt, welche sich oben an drei, in eine horizontale Zinnplatte eingesetzte Schrauben anknüpften. Die Schrauben dienten zum Horizontiren der Kupferplatte. Die Zinnplatte hing an einer über Rollen gehenden Schnur, deren freies Ende an eine Scheibe geknüpft war. Durch Drehen der letzteren bis zu bestimmten Anschlagspunkten konnte die Kupferplatte auf bestimmte Höhen gehoben werden. Auf die Kupferplatte wurde ein Messingstück gesetzt, das oben in einer Schraubenklemme eine sehr dünne Platindrathspirale trug. Diese wurde mit einem, mit dem Goldblatt eines Hankel'schen Elektrometers (s. w. u.) verbundenen isolirten horizontalen Platindrath verbunden. 17

Unter der Condensatorplatte war auf einer Serpentinplatte ein mit drei Stellschrauben befestigtes Holzbrett angebracht, auf welches ein weiter Glascylinder aufgekittet war. Auf seinem obern Rande waren drei je 1/4 Zoll hohe Schellackstäbchen befestigt, auf welche eine der Condensatorplatte genau gleiche Kupferplatte gelegt wurde, die durch die Stellschrauben horizontirt wurde. Diese Platte wurde durch einen Platindrath mit der Erde verbunden. Auf dieselbe wurden die zu untersuchenden, auf beiden Seiten genau eben geschliffenen Metallplatten gelegt, und die obere Condensatorplatte den letzteren bis auf eine bestimmte, durch ein Ocularmikrometer gemessene Entfernung ($0,94^{mm}$) genähert. Sodann wurde der Platindrath an der oberen Platte mittelst eines weiteren Platindrathes mit der Erde verbunden; die Verbindung unterbrochen und die obere Condensatorplatte auf 330^{mm} gehoben. Die freie Elektricität in derselben verbreitete sich nun in das Elektrometer. Die Differenz E der Ausschläge des Goldblattes desselben wurde sodann gemessen, während nach einander durch einen Commutator die Verbindung der dem Goldblatt gegenüberstehenden Metallplatten mit den Polen der damit verbun-

[1]) Hankel, Elektrische Untersuchungen V. und VI. a. d. Abhandl. d. mathem.-phys. Classe der königl. sächs. Gesellschaft Bd. VI, S. 1. 1861.* Bd. VII, S. 585. 1865.* Pogg. Ann. Bd. CXV, S. 57.* Bd. CXXVI, S. 286.*

denen Säule im Elektroskop in der einen oder andern Richtung hergestellt wurde. Zu diesen Werthen musste der ursprüngliche Ausschlag des Goldblättchens ohne weitere Ladung addirt und die mit der Zeit variable Ladung der Säulenpole auf einen Normalwerth reducirt werden. Zur Vermeidung aller Störungen durch die Luftelektricität brannte in dem Beobachtungszimmer eine kleine zur Erde abgeleitete Alkoholflamme.

Bezeichnet man die elektromotorischen Erregungen zwischen der obern Condensatorplatte K und dem ableitenden Platindrath Pt mit $K \mid Pt$, zwischen dem Platin und der Erde mit $Pt \mid E$, zwischen dem Platin und der untern Condensatorplatte mit $Pt \mid K_1$ und zwischen letzterer und der darauf liegenden Metallplatte M mit $K_1 \mid M$, so ist der der Ladung entsprechende Ausschlag am Elektrometer

$$A = \alpha(K \mid Pt + Pt \mid E) - \beta(M \mid K_1 + K_1 \mid Pt + Pt \mid E),$$

wo α und β Constante sind, die von den Ableitungsgrössen der Platten u. s. f. abhängen. Ersetzt man nun die Metallplatte M durch eine zweite gleich dicke M_1, so ist bei gleichem Verfahren der Ausschlag

$$A_1 = \alpha(K \mid Pt + Pt \mid E) - \beta(M_1 \mid K_1 + K_1 \mid Pt + Pt \mid E)$$

oder $$A - A_1 = \beta(M_1 \mid K_1 - M \mid K_1) = \beta(M_1 \mid K_1 + K_1 \mid M),$$

oder nach dem Gesetz der Spannungsreihe

$$A - A_1 = \beta(M_1 \mid M).$$

Bei Anwendung verschiedener gleichgestalteter Metallplatten M_1 kann man so ihre elektromotorischen Kräfte gegen einander vergleichen.

Die Metallplatten wurden durch Schleifen mit gröberem und feinem Schmirgelpapier und wiederholtes Abwischen mit einem reinen Handtuch oder durch Abfeilen mit neuen Feilen gereinigt.

Bei Anwendung einer frischen Zinkplatte betrug z. B. nach den nöthigen Correctionen $A - A_1$ im Mittel — 4,93 Theile, nach 19 Stunden — 4,43, bei einer reinen Kupferplatte — 0,71, so dass die elektromotorische Kraft Zk | Cu = 4,22 zu setzen ist.

Zur Bestimmung der elektromotorischen Wirkung des Quecksilbers wurde dasselbe in einem eisernen Trichter unter die obere Condensatorplatte gebracht und sonst in gleicher Weise beobachtet. So ergaben sich die Werthe der folgenden Tabelle, wo die Spannung Zk | Cu = 100 gesetzt ist. Will man die Spannung zweier beliebiger Metalle erhalten, so hat man die neben ihren Namen stehenden Zahlen von einander zu subtrahiren.

	Gefeilt	Geputzt	Nach 1 bis 2 Tagen	Nach 7 Tagen	Nach 2 weiteren Monaten
m	209	225 bis 220	—	165	140
ink	—	200 ?	—	—	—
. . . . . .	192	200	—	—	—
. . . . . .	175	181	164	—	139
. . . . . .	151	156	—	—	—
. . . . . .	145	149	—	—	—
. . . . . .	131	131	—	122	113
. . . . . .	118	130	116	110	106
. . . . . .	—	125	—	—	105
. . . . . .	—	122	110	—	—
er	—	119	60	—	—
. . . . . .	—	116	—	100	92
. . . . . .	—	116 bis 108	—	—	93
. . . . . .	—	116 bis 108	—	—	96
. . . . . .	—	100	—	86	—
. . . . . .	—	90	—	81	—
ı	—	85	—	—	—
. . . . . .	—	82	—	70	82
. . . . . .	—	78	—	78	—
. . . . . .	—	77	—	—	—

ehr die grosse Sorgfalt anzuerkennen ist, mit der diese und die vorher
:n Bestimmungen ausgeführt sind, so ist es doch immerhin nicht
ıer, ob dieselben ganz genau die zwischen den ganz reinen Me-
ätigen elektromotorischen Kräfte angeben. Ebenso, wie sich die
ıe der Metalle und ihre elektromotorische Kraft gegen einander
ȝerem Liegen an der Luft verändert, werden die Metalle schon un-
· nach dem Putzen mit einer dünnen Schicht von condensirten
nit Oxyd u. s. f. bedeckt sein. Gerade bei Anwendung poröser
vie Schmirgel und von Flüssigkeiten, wie Alkohol u. s. f. beim
verden auf die Metalle Stoffe gebracht, die sich auf ihnen mehr
ıiger condensiren können. Bei der überaus starken Anziehung
lle gegen die Gase ist eine solche Condensation, die sich jedenfalls
schnell auf den reinen Metallflächen bildet, besonders zu be-
Völlig dürfte der Einfluss dieser störenden Verhältnisse bei
damentalversuchen kaum irgendwie zu vermeiden sein.

II. Ein Metall und eine Flüssigkeit.

18 Die Elektricitätserregung bei Berührung eines Metalls mit einer Flüssigkeit lässt sich analog, wie die Elektricitätserregung beim Metallcontact, in folgender Art nachweisen:

Man schraubt auf den Metalldrath eines sehr empfindlichen Goldblatt-Elektroskopes (Fig. 5), zweckmässiger eines später zu beschreibenden Fechner'schen Säulen-Elektroskopes, eine Metallplatte *a* von etwa drei Zoll Durchmesser, und legt auf dieselbe eine Platte von sehr dünnem Glase *b*, deren untere Seite und Ränder mit einem dünnen Ueberzuge von Schellackfirniss versehen sind. Auf dieser Glasplatte breitet man vermittelst eines Pinsels eine dünne Schicht *c* einer Flüssigkeit, z. B. Wasser, aus, oder legt auf sie ein Blatt Löschpapier, welches mit derselben Flüssigkeit getränkt ist. Nun verbindet man die Metallplatte *a* durch einen an einem isolirenden Handgriffe von Glas oder Schellack befestigten Drath *d* von demselben Metall mit der Wasserschicht *c*. Entfernt man den Metalldrath, so bemerkt man zunächst keinen Ausschlag der Goldblättchen des Elektroskopes. Hebt man aber die Glasplatte von der Metallplatte ab, ohne dabei die letztere oder die Wasserschicht auf jener zu berühren, so divergiren die Goldblättchen. Bestand die Metallplatte aus Zink, war die Flüssigkeit Wasser, so nimmt diese Divergenz zu, wenn man dem Elektroskop eine durch Reiben mit einem Katzenfelle negativ elektrische Harzstange nähert.

Fig. 5.



Durch die Berührung mit dem Wasser ist daher zunächst in der Zinkplatte negative Elektricität erregt worden, welche vor dem Abheben der Glasplatte durch eine ebenso grosse Menge positiver Elektricität in dem Wasser gebunden war.

Da bei diesen Versuchen der die Wasserschicht mit der Zinkplatte verbindende Drath beim Hinwegnehmen benetzt bleibt, so wird dabei die an der Contactstelle des Zinks und Wassers angehäufte Elektricität mit hinweggenommen, und die Ladung des Elektroskopes ist allein durch die frei über den Oberflächen des Wassers und Zinks verbreiteten, durch die Glasplatte hindurch einander anziehenden entgegengesetzten Elektricitäten bedingt. —

Wird bei dem vorliegenden Versuche die Zinkplatte durch gleich-
staltete Platten von anderen Metallen, das Wasser durch andere Flüssig-
eiten ersetzt, so bestimmen die Ladungen des Elektroskopes das Ver-
ältniss der jedesmal wirkenden elektrischen Scheidungskräfte.

Auf diese Weise ergeben sich nach Buff [1]) folgende elektrische Erre-
ungen:

In reinem Wasser werden die Metalle negativ; Zink stark, Platin schwach negativ.

In Kalilauge werden ebenfalls die Metalle negativ.

In verdünnter Schwefelsäure: Zink, Eisen, Kupfer in abnehmender Stärke negativ; Gold und Platin positiv. Die Erregung von Zink ist ebenso gross, die von Kupfer weniger stark als durch Wasser.

In verdünnter Salpetersäure: Eisen und Zink negativ; Platin und Gold positiv (stärker als durch Schwefelsäure); Kupfer indifferent.

In käuflicher Salpetersäure: Eisen und Zink negativ, aber schwächer als in verdünnter Säure; Platin, Gold, Kupfer positiv.

In ganz concentrirter Salpetersäure: Zink sehr schwach negativ; Platin, Gold, Kupfer, Eisen positiv.

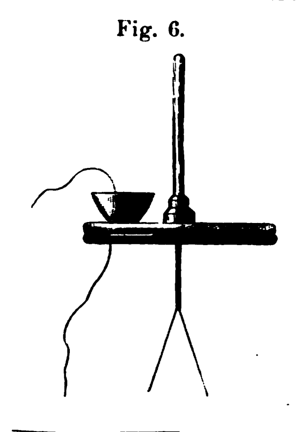
In concentrirter Zinkvitriollösung: Zink stark negativ, Kupfer schwach negativ; Platin positiv.

In diesen Angaben lässt sich keine einfache Gesetzmässigkeit der
lektromotorischen Erregung der Metalle bei ihrer Berührung mit den
lüssigkeiten auffinden.

19 Man kann die Elektricitätserregung bei Berührung eines Metalls und
iner Flüssigkeit auch in einer andern Art nachweisen, jedoch nicht so
infach und rein, wie bei der §. 18 beschriebenen Versuchsmethode [2]).

Man setzt auf die obere Collectorplatte eines auf ein Goldblatt-Elektroskop geschraubten Condensators z. B. von Kupferplatten ein kupfernes oder messingenes Schälchen (Fig. 6), füllt dies mit einer Flüssigkeit, z. B. mit Kalilauge. Hierdurch würde das Kupferschälchen und die mit ihr verbundene Collectorplatte negativ, die Kalilauge positiv elektrisch werden. Leitet man durch Berührung mit dem Finger die untere Condensatorplatte zur Erde ab, so bindet die negative Elektricität der oberen Collectorplatte die positive Elektricität der unteren, während die negative in den Erdboden entweicht.

Fig. 6.



Da indess die in der Kalilauge erregte

[1]) Buff, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLII, S. 5, 1842.* u. Bd. XLV, S. 137,
144.* — [2]) Becquerel, Ann. de Chim. et Phys. T. XXV, p. 405, 1824;* Pogg.
Ann. Bd. II, S. 169.*

positive Elektricität sich in derselben anhäuft, so wird bald ein Punkt eintreten, wo keine weitere Elektricitätsvertheilung stattfindet und die Collectorplatte nicht weiter geladen werden kann. Um merkbare Ladungen zu erhalten, muss auch die Kalilauge ableitend mit dem Finger berührt werden.

Hebt man nun die obere Collectorplatte mit dem Kupferschälchen ab, so divergiren die Goldblättchen des Elektroskopes mit positiver, d. h. mit der der Metallschale entgegengesetzten Elektricität. Ersetzt man die Kalilauge durch andere Flüssigkeiten, die Kupferschale durch Schalen von anderem Metall, z. B. von Zink, Platin, so kann man die elektromotorischen Erregungen jedesmal bestimmen. — Da indess in dem letzteren Falle durch die Berührung der Zink- oder Platinschale mit dem Kupfer des Condensators eine elektromotorische Erregung hervorgerufen werden könnte, so muss man hier auch die untere Condensatorplatte, statt direct mit dem Finger, erst durch eine in der Hand gehaltene Zink- oder Platinstange ableitend berühren. Da so die etwaige elektromotorische Erregung zwischen den heterogenen Metallen in der oberen und unteren Condensatorplatte gleiche Elektricitäten erzeugt, so hebt sich die Wirkung auf.

Auf diese Weise hat Becquerel gefunden, dass alkalische Lösungen bei Berührung mit Zink, Platin, Kupfer meist positiv, die Metalle negativ elektrisch werden; concentrirte Schwefelsäure aber das entgegengesetzte Resultat ergiebt, also negativ wird, während die Metalle positiv elektrisch werden. — Bei diesen Versuchen ist indess vorausgesetzt, dass durch die Berührung der in den Metallschalen auf dem Condensator befindlichen Lösungen mit dem Finger, und ebenso durch die Berührung der unteren Condensatorplatte oder der Metallstäbe, durch welche dieselbe abgeleitet wird, mit der Hand, die stets Feuchtigkeit enthält, keine Elektricität erregt wird, eine Voraussetzung, die nicht gerechtfertigt erscheint. Am besten bedient man sich noch, um diesen Uebelstand, wenigstens zum Theil, zu vermeiden, einer unteren Condensatorplatte von vergoldetem Messing.

Der Versuch kann auch, freilich ohne Beseitigung der eben erwähnten Uebelstände, so abgeändert werden, dass man die Finger der einen Hand mit der zu untersuchenden Flüssigkeit benetzt, mit ihnen einen Metallstab ergreift, den man an die obere Condensatorplatte legt, während man mittelst der unbenetzten Hand einen Stab aus gleichem Metall an die untere Condensatorplatte bringt.

In dieser Art, so wie nach einem, der oben beschriebenen Methode ähnlichen Verfahren hat Péclet[1]) an einem Condensator mit vergoldeten Glasplatten folgende Ausschläge der Goldblättchen erhalten, deren Grösse ein Maass für die elektromotorische Kraft zwischen den jedesmal ange-

[1]) Péclet, Ann. de Chim. et Phys. [3] T. II, p. 233;* Arch. de l'El. T. I, p. 621. 1841.*

wandten Flüssigkeiten und Metallen ergiebt. Die Zeichen + und — geben die Elektricitäten der Goldblättchen direct, also die denselben entsprechende Elektrisirung der Flüssigkeit an den Fingern.

	Wasser	Verdünnte Schwefelsäure $^1/_{50}$	Verdünnte Salpetersäure $^1/_{50}$	Chlorwasserstoffsäure $^1/_{50}$	Königswasser $^1/_{50}$	Kalilauge $^1/_{20}$	Ammoniak	Schwefelkalium	Seesalzlösung	Alkohol	Olivenöl	Naphta
. . .	26	27	26	26	27	30	38	30	25	26	35	24
silber	26	27	21	20	16	28	26	35	22	22	12,5	12,5
. . . .	17,5	14	13	13	15	24	22	17,5	14	13,5	20	13,5
. . .	15	16	12	12	„	28	22	24	15	13,5	0	14,5
. . .	11,5	13	8	11	12	19,5	15	17,5	15	6,5	9	10
non . .	8,7	7	1	5	6	21,5	16	20	7	7	10	7,5
uth .	7,5	4	1	5	3	17	10,5	18	6	4	7,5	9
er . .	7,5	2,5	„	5	3	—11,5	11,5	22,5	6	5	7,5	3,5
el . . .	10	3	0,5	6	4	10	8	20	6	3	5	4,5
r . . .	„	„	— 2	— 3	— 2	3,5	3,5	22,5	2,5	„	„	„
n . . .	„	— 6	— 4	— 2	— 4	+5	+4	+17	„	„	„	„
l . . .	„	— 4	— 4	— 0,5	— 4	+5	+4	+17	— 4	„	„	„
le . . .	„	— 3	— 3	— 4	— 4	+4	+3	+15	— 2	„	„	„
unstein .	—15	—20	—21	—21	—19	—7	—4	+5	—13	—9,1	—10	—11

Die ohne Vorzeichen angegebenen Ausschläge sind positiv. Die Zahlen $^1/_{50}$, $^1/_{20}$ bei den Flüssigkeiten bedeuten den Gehalt an concentrirter Säure oder kaustischem Kali in Wasser. Die Concentration der Lösungen ist ohne bedeutenden Einfluss. Auch Erwärmen ändert die Resultate wenig, denn als der Versuch mit einer Zinkkapsel voll schwach saurem, kaltem und warmem Wasser oder voll concentrirter Schwefelsäure angestellt wurde, ergab sich höchstens eine Differenz von $^1/_{31}$ der elektromotorischen Erregung. Bemerkenswerth ist in dieser Tabelle, dass die positive Erregung der Flüssigkeiten durch die Metalle vorherrscht. Nur der Braunstein macht eine eigenthümliche Ausnahme. Auch ist ersichtlich, dass häufig die elektrische Erregung um so kleiner wird, je weniger die Metalle durch die verschiedenen Flüssigkeiten chemisch angegriffen werden, ein Resultat, welches indess nicht allgemein gültig ist. —

20 Statt der beschriebenen Methoden kann man auch die Flüssigkeiten in Gläser füllen oder auf Papp- und Tuchscheiben ausbreiten, sie einerseits ableiten, andererseits mit der Collectorplatte des Condensators verbinden, während man die andere Platte desselben ableitet. Das Wesent-

liche des Versuchs ändert sich dadurch nicht, und die oben erwäh Fehlerquellen treten auch hier ein.

Von den verschiedenen so erhaltenen Resultaten erwähnen wir noch die von Pfaff[1]). Die Elektricität der Flüssigkeit wurde th durch Holz-, theils durch Metallstäbe abgeleitet, und die Elektricität d nicht abgeleiteten Metalls erst an eine aus gleichem Metall bestehen Collectorplatte eines Condensators von 8 Zoll Durchmesser übertragen, vo welcher aus sie an die Collectorplatte eines kleineren, auf ein Elektrosko geschraubten Condensators von 2 Zoll Durchmesser übertragen wurd Hierdurch wurde die Divergenz der Goldblättchen verstärkt.

In der folgenden Tabelle sind die Metalle mit ihren chemische Zeichen angeführt und nach der Stärke ihrer Erregung in absteigende Linie geordnet. Das Zeichen hinter den Metallen deutet die Elektricit an, welche dieselben beim Contact mit der Flüssigkeit annehmen.

Flüssigkeit	Metalle
Natronlauge, Kalilauge	Sn Zk Sb Pb Cu Au Pt Bi Stahl Ag —
Ammoniak:	Zk Sn Pb Ag Fe Cu —
Concentrirte Schwefelsäure, specif. Gew. 1,848	Pb Ag Au Pt Cu Fe +, Sb Sn Zk —
Concentrirte Salpetersäure specif. Gew. 1,498	Stahl Pt Au Pb Sn Cu +, Fe Sb Zk —
Salzsäure, specif. Gew. 1,140	Stahl Pt Au Ag + Zk Sn Pb —, Sb + Cu —
Goldchloridlösung:	Sn Pb Au Stahl Pt Cu Sb Zk Ag Bi +
Platinchlorid:	Sn Pb Sb Cu +, Stahl Fe — } Au Zk Pt Ag Bi +
Quecksilberchlorid:	Pb Zn Au Cu Ag Messing +
Zinnchlorür:	Pt Au Ag Sb Cu Bi Stahl Fe Pb Sn —
Zinnchlorid:	ebenso, nur Stahl obenan.
Antimonchlorid:	Zk Pb Bi +, Stahl Cu Au Pt Ag —
Chlorblei:	Zk +, Pt Au Sb Ag Cu Stahl Bi Sn Pb —
Zinkchlorid:	Zk Stahl Au Pt Sb Cu Bi Sn Pb —
Eisenchlorid:	Pb Au Pt Sn Sb Zk Stahl Ag Bi Cu +
Salpetersaures Silberoxyd:	Zk Sn Pb +, Au Pt —, Stahl Bi Cu Sb Ag +
Salpetersaures Quecksilberoxydul:	Ag Au Pt Sb Bi Cu +, Zk —, Sn Pb Fe +
Salpetersaures Bleioxyd:	Zk —, Bi Fe +, Pb —, Sn Ag + Sb Au Pt Cu +, } Zk und Sn kehren ihre Polarität nachher um.
Schwefelsaures Zinkoxyd:	Zk, Sn Pb Fe Bi Cu Ag Au Pt —, Sb +

[1]) Pfaff, Pogg. Ann. Bd. LI, S. 110 und 197, 1840.*

Schwefelsaures Kupferoxyd:	Zk Sn Pb Fe Bi Sb Ag + Au Pt —, Cu?	Zk Sn Ag kehren ihre Polarität um.
Schwefelsaures Eisenoxydul:	Zk Fe Bi —, Sn Pb +, Sb Ag Cu Au Pt — (?)	
Jodkalium:	Sb Ag Zk Pb —, Sn Bi +, Fe Cu Au Pt —	
Salmiak:	Sn Pb +, Pt —, Bi Ag Cu Fe +, Zk —, Ag +, Au Pt —	

Im Allgemeinen soll hiernach ein Metall in einer Salzlösung die Elektricität annehmen, welche es bei unmittelbarer Berührung mit dem Metall des Salzes erhielte, ein Resultat, welches wohl kaum allgemeine Gültigkeit besitzt.

Genauere Messungen, als die bisher erwähnten, sind von Hankel und Gerland ausgeführt worden. Zur Bestimmung der elektromotorischen Kraft zwischen Metallen und Flüssigkeiten wurde von Hankel[1]) die schon §. 17 beschriebene, frei aufgehängte Condensatorplatte von Kupfer benutzt. Unter derselben war aber jetzt auf der Serpentinplatte ein Trichter aufgestellt, der auf einem mit Stellschrauben versehenen Brett befestigt war. Der obere Rand des Trichters war genau eben geschliffen und hatte, wie die obere Condensatorplatte, einen Durchmesser von genau 95^{mm}. Der Trichter war unten mit einem U-förmigen Rohr verbunden, dessen einer Schenkel etwa in der Höhe des Randes des Trichters eine weitere Glasröhre trug. Der ebengeschliffene Rand des Trichters wurde genau horizontal gestellt, derselbe sodann mit Flüssigkeit gefüllt, bis die Flüssigkeit eine an einem horizontalen Arm über den Trichter gebrachte, genau in der Ebene seines Randes befindliche Spitze berührte. 21

Es wurde nun in die mit dem Trichter verbundene seitliche Glasröhre ein Kupferstab eingesenkt, dieser durch einen Platindrath zur Erde abgeleitet, und durch Ableiten, Senken, Isoliren, Heben der obern Condensatorplatte die Spannung in ganz gleicher Weise bestimmt, wie oben (§. 17) beschrieben wurde.

Da die obere Condensatorplatte gegenüber einer anderen Kupferplatte fast genau dieselbe Spannung ergab, als sie direct untersucht wurde und nachdem sie dicht über der Wasserfläche W im Trichter zur Bestimmung der elektromotorischen Kraft W | Cu gedient hatte, so kann die etwaige Condensation des Wassers auf derselben keinen wesentlichen Einfluss gehabt haben.

Ist die Erregung der oberen Condensatorplatte durch das Platin K | Pt, des Platins durch die Erde E | Pt, die des Platins mit dem in das Wasser

[1]) Hankel. Elektr. Untersuchungen, VI. Abhandl. der math.-phys. Classe der königl. sächs. Gesellschaft, Bd. VII. S. 585. 1865.* Pogg. Ann. Bd. CXXVI. S. 286.*

eingesenkten Metall Pt | M, die des Wassers durch dieses Metall M | W, so ist die Ladung A_I entsprechend der Formel

$$A_I = \alpha (K \mid Pt + Pt \mid E) - \beta (W \mid M + M \mid Pt + Pt \mid E),$$

wo α und β Constante sind, die von den Ableitungsgrössen der gegenüberstehenden Leiter abhängen. Wird nun der Trichter getrocknet, auf denselben eine reine Platte vom Metall M gelegt und dieselbe durch einen Platindrath zur Erde abgeleitet, die Condensatorplatte ihr wieder auf dieselbe Entfernung genähert, wie dem Wasser, sodann entfernt und wie vorher die Ladung des Elektroskopes A_{II} gemessen, so ergab sich

$$A_{II} = \alpha (K \mid Pt + Pt \mid E) - \beta (M \mid Pt + Pt \mid E).$$

Durch Subtraction beider Gleichungen erhält man zunächst

$$A_{II} - A_I = \beta (W \mid M).$$

Legen wir an Stelle der Platte M auf den Trichter eine reine Zinkplatte und wiederholen das Verfahren, so erhalten wir einen Ausschlag am Elektrometer

$$A_{II} = \alpha (K \mid Pt + Pt \mid E) - \beta (Zk \mid Pt + Pt \mid E).$$

Also $$A_{III} - A_{II} = \beta (Zk \mid M),$$

Es lässt sich also die Spannung zwischen Wasser und dem Metall M direct mit der zwischen Zink und Metall M oder auch nach §. 17 zwischen Zink und Kupfer vergleichen.

Im ersten Moment des Eintauchens, als während des Einsenkens noch die leitende Verbindung der oberen Condensatorplatte zur Erde entfernt wurde, lud sich bei Anwendung eines Kupferstabes M das Wasser stets positiv. Diese Ladung kehrt sich indess sehr schnell in die entgegengesetzte um. — Um diese Aenderungen besser zu studiren, wurde auch unter die obere Condensatorplatte K eine Metallplatte z. B. von Platin (Pt) gelegt, die nur eine schwache Spannung gegen sie zeigt, dieselbe durch einen Platindrath zur Erde abgeleitet und die Ladung A_I wie oben bestimmt. Hierdurch ergab sich

$$A_{IV} = \alpha (K \mid Pt + Pt \mid E) - \beta (Pt \mid E).$$

Sodann wird die untere Metallplatte z. B. mit einem polirten Kupferstück Cu verbunden, welches in Wasser taucht, und die obere Platte der unteren auf $0{,}95^m$ genähert. Etwa nach 10 Minuten wird in das Wasser ein frisches, durch einen Platindrath mit der Erde verbundenes Kupferstück Cu_I eingesenkt und sogleich die Verbindung der oberen Platte mit der Erde aufgehoben. Bei dem Heben derselben ergiebt sich dann die Spannung

$$A_V = \alpha (K \mid Pt + Pt \mid E) - \beta (Pt \mid Cu + Cu \mid Cu_I + Cu_I \mid W_I + W_I \mid W + W \mid Cu + Cu \mid Pt + Pt \mid E),$$

wo $Cu \mid Cu_I$ die Spannung zwischen dem inneren, frischen und dem oberflächlich veränderten Kupfer, $Cu_I \mid W_I$ die Spannung zwischen letzterem und dem an der Oberfläche des Kupfers event. veränderten Wasser, $W_I \mid W$

die Spannung zwischen letzterem und dem reinen Wasser, W | Cu die Spannung zwischen diesem und dem frisch eingetauchten Kupfer bezeichnet.

Es ist also bei der Subtraction

$$A_{IV} - A_{V} = \beta\,(Cu \mid Cu_{I} + Cu_{I} \mid W_{I} + W_{I} \mid W + W \mid Cu).$$

Dieser Werth misst also die Aenderung der elektromotorischen Kraft des Kupfers gegen das Wasser bei längerem Eintauchen.

Auf ähnliche Weise ergab sich: (Siehe die Tabelle a. f. S.)

Im Allgemeinen zeigen also die gefeilten Metalle gleich beim ersten Eintauchen eine stärker negative Erregung des Wassers, als die polirten. — Die Zeitdauer der Veränderungen ist bei den verschiedenen Metallen verschieden. Bei gefeiltem Kupfer, Silber und Wismuth findet die Aenderung der negativen, bei gefeiltem Eisen die der positiven Erregung des Wassers schneller statt, als bei den polirten Metallen; langsamer dagegen bei gefeiltem Zinn und Neusilber. Bei Gold und Palladium findet die Aenderung erst schneller, dann langsamer statt, als bei Kupfer und Silber; sind die Metalle gefeilt, so tritt, wenn die positive Ladung des Wassers auf 0 gesunken ist, zuweilen wieder eine kurze Rückkehr in den positiven Zustand ein. Beim Zink steigt die negative Spannung des Wassers (— 0,16) erst (auf — 0,26) und nimmt dann wieder ab, bleibt aber meist auf einem etwas höhern Werth als Anfangs (— 0,20). Gefeiltes Zink zeigt gleich eine grössere negative Spannung (— 0,30) als polirtes, dieselbe nimmt aber schnell auf einen kleinern Werth (— 0,10) ab, als die des polirten erreicht. Beim Eisen, deutlicher noch beim harten Stahl, nimmt auch die positive Spannung des Wassers erst ab und steigt sodann schnell wieder auf einen relativ hohen Werth. Da die Veränderung der Metalloberflächen, welche bei den meisten Metallen die negative Ladung des Wassers bedingt, auch bei längerem Liegen der Metalle an der Luft, namentlich wenn sie vorher benetzt waren, eintritt, so ist dieselbe wohl bei den unedlen Metallen wesentlich auf die Bildung einer sehr dünnen Oxydschicht zurückzuführen, so dass man dann an Stelle der Erregung des Metalls M mit Wasser Aq, also an Stelle von M | Aq, die Erregung des Metalls M mit seinem Oxyd MO und die des letzteren mit Wasser, also M | MO + MO | Aq hat. Die erstere Erregung ist aus §. 17 zu entnehmen, so dass sich die Spannung MO | Aq wie folgt ergiebt:

	M | MO + MO | Aq	M | MO	MO | Aq
Kupfer	— 0,08	— 0,15	+ 0,07
Wismuth	— 0,20	— 0,24	+ 0,04
Antimon	— 0,06	— 0,18	+ 0,12
Blei	— 0,07	— 0,20	+ 0,13
Cadmium	— 0,27	— 0,37	+ 0,10
Zink	— 0,32	— 0,43	+ 0,11
Aluminium	— 0,74	— 0,85	+ 0,11.

Spannung des Wassers (Zk | Cu) = 1.

	Beim ersten Eintauchen	Nach längerer Zeit (10 bis 30 Min.)	An der Luft aufbewahrt	Geglüht	Nach dem Eintauchen getrocknet	Aenderung durch Bewegung
Kupfer	+ 0,09 (—0,06)	— 0,08	< 0,09 allm. bis — 0,08	—	— 0,14 allm. bis — 0,08	— 0,03
Platin	+ 0,14 (— 0,10)	— 0,16	unverändert	—	0, allm. bis 0,11	0
Silber	+ 0,08	— 0,07	?	— 0,19 allm. bis — 0,01	— 0,07	— 0,005
Gold	+ 0,10 (+ 0,07)	— 0,16	— 0,19	—	— 0,19	—
Palladium . . .	+ 0,03 bis 0,07 (— 0,01)	— 0,23	— 0,09	— 0,12 bis — 0,26	— 0,09	0
Neusilber . . .	+ 0,08	— 0,21	— 0,11 (allm. bis — 0,24)	—	— 0,39 allm. bis — 0,25	— 0,01
Messing	+ 0,08	— 0,28	— 1,16 (allm. bis — 0,26 sinkend)	—	— 0,40 allm. bis — 0,28	0
Eisen	+ 0,09	+ 0,27	— 0,10 (allm. bis + 0,15)	—	— 0,23 allm. bis + 0,19	— 0,26
Stahl	+ 0,06 bis 0,09	+ 0,02 bis + 0,08	—	—	—	—
Wismuth . . .	— 0,03 (— 0,14)	— 0,20	— 0,18 allm. bis — 0,21	—	— 0,25 allm. bis — 0,22	0
Antimon . . .	+ 0,03	— 0,06	— 0,01 bis — 0,04	—	— 0,06 allm. bis — 0,01	0
Zinn (polirt) .	+ 0,04 (— 0,02)	— 0,15	— 0,09 bis — 0,22	—	— 0,29 allm. bis — 0,40	— 0,01
„ (gefeilt) .	— 0,30	— 0,10	—	—	—	—
Blei	— 0,06	— 0,08	— 0,15 bis — 0,19	—	— 0,15 bis — 0,19	0
Cadmium . . .	— 0,16 (— 0,22)	— 0,27	— 0,20	—	— 0,16	—0,03 —0,07
Zink (polirt) . .	— 0,16 (— 0,28)	— 0,26 bis — 0,20 (— 0,10)	— 0,32 bis — 0,23	—	— 0,45 allm. bis — 0,22	— 0,16
Amalg. Zink .	— 0,06	— 0,23 bis — 0,18	—	—	—	— 0,16
Aluminium . .	(— 0,25)	(— 0,74)	(— 0,65 — 0,74)	—	(— 0,78 allm. bis — 0,87)	0

Die Werthe MO | Aq sind meist nicht sehr von einander verschieden. Beim Zink und Eisen dürfte wohl auch eine Bildung von Oxyd durch :n Zutritt des Sauerstoffs der Luft die anfängliche Zunahme der negaven oder Abnahme der positiven Spannung des Wassers bedingen. Die ırauf folgende Abnahme der negativen Spannung beim Zink und Zuıhme der positiven Spannung beim Eisen dürfte einer Wasserzersetzung ıd Bekleidung der Metalle mit einer dünnen Wasserstoffschicht zuzuschreiın sein (vgl. §. 69 u. fg.), die dann bei der Bewegung der Metalle zum ıeil verschwindet, wodurch sie das Wasser wiederum negativ erregen.

Wendet man bei diesen Versuchen statt einer Wasserschicht benetztes iesspapier an, so erhält man abweichende Resultate. Wurde z. B. unter e obere bewegliche Condensatorplatte der mit Flüssigkeit gefüllte Trichter stellt und mit einem Blatt Filtrirpapier bedeckt, welches sich genau ı die Oberfläche der Flüssigkeit anlegte, so erwies sich beim Eintauchen nes Kupferstabes in das seitliche Ansatzrohr des Trichters die Ladung s benetzten Filtrirpapiers um den nicht unbedeutenden Werth von · 0,13 (Zk | Cu) grösser, als die der freien Wasseroberfläche. Hierdurch klären sich manche Abweichungen der Beobachtungsresultate, z. B. von ıff und Anderen von den Resultaten Hankel's.

Gerland[1]) bedient sich zur Bestimmung der Spannung zwischen üssigkeiten und Metallen der Methode von Kohlrausch (§. 16). Der ıe Condensator wurde hierbei einmal durch einen horizontal liegenden ındensator ersetzt, dessen untere Platte aus der mit ihrem Statif verittelst eines Charniers horizontal gelegten festen Platte des Kohl-.usch'schen Condensators bestand. Die bewegliche Platte derselben ır durch eine Glasplatte ersetzt, welche an ihren vier Ecken von lackirten idenschnüren getragen wurde, die oben zu einem Haken zusammen fen, der wiederum an einer Schnur hing. An den Ecken der asplatte wurden mittelst Schellack ganz isolirt Schlingen von rath angekittet, welche auf vier verticalen Stricknadeln liefen, so ıss an letzteren die Glasplatte leicht ohne seitliche Bewegung auf und) geschoben werden konnte. Auf der Glasplatte wurde das Wasser rmittelst eines Fliesspapiers ausgebreitet, dessen Fläche der der unteren ondensatorplatte gleich war. 23

Bei einem andern Condensator war die feste Platte des Kohlıusch'schen Condensators durch ein achteckiges flaches Glaskästchen ɔn 9 Ctm. Höhe ersetzt, dessen eine, der beweglichen Condensatorplatte ıgewandte verticale Seite aus einer mit Schellack überzogenen Glaslatte von 1,29^{mm} Dicke bestand. Das Kästchen hatte oben eine Oeffung zum Eingiessen des Wassers. In allen Fällen wurde das Wasser ıit der gegenüberstehenden Metallplatte M des Condensators durch einen ɔlirten Haken, der aus verschiedenen Metallen M_1 gebildet war, mo-

[1]) Gerland, Pogg. Ann. Bd. CXXXIII, S. 513. 1868.*

mentan verbunden, die Verbindung unterbrochen und nun ganz, wie bei den Versuchen von Kohlrausch, unter Anwendung eines Daniell'schen (Meidinger'schen) Elementes unter Berücksichtigung der von Kohlrausch angegebenen Correctionen die elektromotorische Kraft M | M_{I} + M_{I} | Wasser bestimmt. Da sich bei dem horizontalen Condensator für die Spannungen zwischen Wasser und Zink, Kupfer oder Silber etwa um 1,47 — 1,26 mal grössere Werthe ergeben, als an dem verticalen, so dürfte an ersterem wiederum das Fliesspapier einen störenden Einfluss ausüben.

Durch Versuche mit dem verticalen Condensator und Anwendung von Zink- und Kupferplatten, welche mit feinem Smirgelpapier, Leinen, weichem Leder und Gold- und Silberplatten, die mit absolutem Alkohol, Leinen und Leder geputzt waren oder längere Zeit an der Luft gelegen hatten, ergab sich, wenn die Spannung Zk | Cu = 100 gesetzt wird.

	Reine Platten:	An der Luft gelegen:
Zk | HO	= — 61,6	— 100,2
Cu | HO	= — 33,0	— 40,4
Ag | HO	= — 17,0	— 40,3
Au | HO	= — 33,7	—
Pt | HO	= — 44,7 [1]	—

Sehr auffällig ist bei diesen Versuchen die sehr grosse elektromotorische Kraft von Platin gegen Wasser im Verhältniss zu der geringeren elektromotorischen Kraft von Kupfer und Silber gegen dasselbe.

Ueberhaupt möchten wir auch bei all diesen Versuchen, bei aller Sorgfalt der Ausführung, den numerischen Resultaten keinen allzu grossen Werth beilegen, da geringe Oberflächenveränderungen auf dieselben einen zu grossen Einfluss ausüben und ausserdem die zufällige, bei geringen Temperaturdifferenzen leicht eintretende Condensation der Dämpfe der Flüssigkeit auf den verschiedenen Theilen des Apparates doch sehr leicht bei der Kleinheit der beobachteten Werthe erhebliche Fehler herbeiführen könnte. — Hierdurch erklären sich auch die Abweichungen in den Resultaten der verschiedenen Beobachter.

24 Berechnet man aus den Spannungswerthen für die Flüssigkeiten die Differenz der Spannungen der in Wasser eingesenkten Metalle, so folgt:

	Gerland	Hankel		Gerland	Hankel	Nach längerer Zeit
Zk | Cu	100	100	Zk | HO + HO | Cu	— 28,6	— 0,25	— 0,12
Zk | Ag	108,7	128	Zk | HO + HO | Ag	— 44,6	— 0,24	— 0,13
Zk | Au	115	110	Zk | HO + HO | Au	— 27,9	— 0,26	— 0,04
Zk | Pt	123	123	Zk | HO + HO | Pt	— 16,9	— 0,30	— 0,04.

---

[1]) Unter Anwendung der von Kohlrausch gegebenen Zahl Zk | Pt = 123 berechnet.

Es stehen also jedenfalls die elektromotorischen Kräfte der Metalle unter einander durchaus nicht im Verhältniss der Differenzen ihrer Erregungen durch das Wasser.

25 Bei allen bisher beschriebenen Versuchen erhält man nur die Elektricitätsmengen, welche sich von der Berührungsstelle der Metalle und Flüssigkeiten aus frei über die Oberfläche verbreiten. Bei einigen älteren Versuchen hat man sich bemüht, durch Trennung der betreffenden Körper an ihrer Berührungsstelle selbst auch die hier verdichteten Elektricitäten zu erhalten. Indess sind die so gewonnenen Resultate nicht sehr rein, da es nicht möglich ist, eine Trennung der Art vollständig zu bewirken. In dieser Weise drückte Volta [1]) Metallplatten an einer isolirten Handhabe auf Papp-, Leder- und Tuchscheiben, die mit verschiedenen Substanzen getränkt und nachher abgetrocknet waren. Diese Scheiben wurden ableitend berührt. Die Metallplatten wurden sodann an den Condensator gebracht, nochmals auf die feuchten Substanzen gesetzt u. s. f. Nach mehrmaliger Wiederholung des Verfahrens konnte man beim Abheben der Condensatorplatten die Ladung bestimmen. So fand Volta, dass alle Metalle, vorzüglich Zink, bei Berührung mit den feuchten Leitern negativ elektrisch werden; Wasser sollte stärker wirken als Salzlösungen, namentlich aber Zinn durch Kalilauge und Kalkmilch stark negativ erregt werden. Diese Resultate haben durch die oben angeführten neueren Untersuchungen manche Abänderungen erfahren.

Ebenso verfuhr Davy [2]) mit Metallplatten, welche auf verschiedene pulverförmige und getrocknete Substanzen gedrückt wurden. Kupfer, Zink, Zinn wurden positiv bei Berührung mit Säuren, z. B. Bernsteinsäure, Borsäure, Phosphorsäure; negativ bei Berührung mit Alkalien und Erden, z. B. Kalk; sie blieben unelektrisch bei Berührung mit neutralen Salzen.

Auch als Fechner [3]) von einer geglätteten Schwefelplatte eine Kupfer- oder Zinkplatte nach Berührung mit der Hand möglichst ohne Reibung abhob, wurden sie positiv, die Schwefelplatte negativ; beim Abheben von Kreide ebenso, aber schwächer positiv; beim Abheben von Glas und isländischem Spath negativ u. s. f.

Ebenso fand Munk [4]), als er in einen hohlen Papiercylinder das schlechtleitende Quecksilberoxydul brachte, denselben auf eine Zinkscheibe stellte und sie erwärmte, um den Cylinder zu trocknen, dass bei Auflegen einer feuchten Scheibe Papier auf den Cylinder und Andrücken an eine Kupferplatte letztere negativ wurde. Derselbe Versuch gelang auch, nur mit schwächerer Elektricitätserregung, ohne Anwendung des Papiers. Feuerstein verhielt sich ebenso.

Es ist sehr schwer zu entscheiden, ob nicht bei all diesen Versuchen, wie es Becquerel [5]) von den von Davy angestellten behauptet, eine

---

[1]) Volta, Gehlers Wörterbuch Bd. IV, S. 616.* — [2]) Davy, Ann. de Chim. T. LXIII, p. 230, 1807.* Gehlers Wörterb. Bd. IV, S. 618.* — [3]) Fechner, Galvanismus, S. 21.* — [4]) Munk af Rosenschöld, Pogg. Ann. Bd. XXXV, S. 57, 1835.* — [5]) Becquerel, Traité d'El., T. V, 2, p. 5, 1840.*

schwache Reibung die Elektricitätserregung veranlasst, oder auch zurückbleibende Feuchtigkeit in den Körpern und auf ihrer Oberfläche dieselbe bedingt.

26 Das Verhalten der Metalle zu den Flüssigkeiten ist ein ganz anderes, wie das Verhalten der Metalle unter einander. Vergleichen wir nur das Verhalten des Wassers zum Zink und Kupfer. Das Wasser wird in Berührung mit dem Zink stark positiv. In der Volta'schen Spannungsreihe müsste man es nach diesem Verhalten über das Zink setzen und in Folge dieser Stellung vermuthen, dass es gegen das tief stehende Kupfer sich noch viel stärker positiv verhalten müsste, als gegen das Zink. Die Erfahrung lehrt aber, dass im Gegentheil das Wasser, mit dem Kupfer berührt, schwächer positiv erregt wird, als mit dem Zink.

Es lässt sich demnach das Wasser in die Volta'sche Spannungsreihe der Metalle nicht einordnen.

Ebenso wie das Wasser verhalten sich auch die übrigen Flüssigkeiten.

Wegen dieses entgegengesetzten Verhaltens theilt man die Elektricitätsleiter in zwei Classen: in die Leiter erster Classe, welche dem Gesetz der Spannungsreihe folgen, und zu denen ausser den Metallen einige stark negative Superoxyde, z. B. Mangansuperoxyd, Bleisuperoxyd und einzelne Schwefelverbindungen, z. B. Bleiglanz, Schwefelkies etc., gehören; und in die Leiter zweiter Classe, welche der Spannungsreihe nicht angehören, zu welchen die Flüssigkeiten, Wasser, verdünnte Säuren, Salzlösungen, auch geschmolzene Salze zu zählen sind, also alle diejenigen zusammengesetzten Leiter, die, wie wir später anführen werden, beim Durchleiten des galvanischen Stromes in ihre Bestandtheile zersetzt werden.

27 Wir legen jetzt auf eine isolirte Zinkplatte eine gleich grosse, mit saurem Wasser befeuchtete Tuchscheibe. Die Zinkplatte ladet sich dabei auf ihrer Oberfläche mit negativer, die Tuchscheibe mit positiver Elektricität, die Dichtigkeiten der freien Elektricitäten an zweien, ähnlich gelegenen Stellen der Platten mögen den Zahlen $\pm\, 30\,e$ entsprechen. Auf die Tuchscheibe bringen wir jetzt eine Kupferplatte von gleicher Grösse, deren Dicke so klein sei, dass die äussere Oberfläche des Systems durch dieselbe nicht wesentlich geändert werde. Dann geht durch Leitung die freie Elektricität der Tuchscheibe auf die an ihre Stelle getretene freie Oberfläche des Kupfers über. Die den früher betrachteten Stellen der Platten ähnlich gelegene Stelle der Kupferoberfläche erhält nun die Dichtigkeit $+\, 30\,e$. Zugleich wirkt aber noch eine elektromotorische Erregung zwischen der Kupferplatte und der Tuchscheibe, von denen die erstere hierdurch an der betrachteten Oberflächenstelle die Dichtigkeit $-\, 16$, die letztere, oder an ihrer Stelle die sie bedeckende Zinkplatte

ırch Leitung die Dichtigkeit + 16 erhalten möge. So addiren sich die ichtigkeiten der freien Elektricitäten und zwar sind sie nun:

Kupfer . .	$+30-16=+14$
Tuch . . .	$+30+16$
Zink . . .	$-30+16=-14$

Denken wir uns die Zinkplatte ableitend berührt, so dass an der etrachteten Oberflächenstelle die Dichtigkeit Null würde, so würde sich die Elektricitätsvertheilung ebenso gestalten, wie wenn man eine solche Menge positiver Elektricität auf die vereinten Platten gebracht hätte, dass dadurch jene Stelle im Zink die Elektricitätsmenge + 14 erhalten hätte. Dadurch würde die Dichtigkeit daselbst $-14+14=0$ und auf der correspondirenden Stelle der Kupferplatte $+14+14=+28$.

Könnte man daher an einem Elektroskop die Elektricität der Kupferplatte für sich untersuchen, so würde sich dieselbe jetzt als doppelt so stark erweisen, wie wenn die Zinkplatte nicht abgeleitet wäre. Die Differenz der freien Spannungen zwischen Kupfer und Zink $(+28-0)$ ist wiederum dieselbe, wie vorher $(+14-(-14))$.

Das Kupfer als das schwächer erregte Metall zeigt am Elektroskop hierbei dieselbe (positive) Elektricität, welche die Flüssigkeit im Tuch durch den Contact mit der stärker erregten Zinkplatte annimmt.

Ist allgemein bei Aufeinanderlegen von drei Platten von beliebiger Gestalt, Metall A, Flüssigkeit B, Metall C das Potential der freien Elektricitäten auf der Oberfläche der Platten auf eine elektrische Masseneinheit im Inneren von A, B und C gleich V_a, V_b und V_c, sind die elektromotorischen Kräfte zwischen A und B sowie B und C gleich $A \mid B$ und $B \mid C$, so ist:

$$A \mid B = V_b - V_a \qquad B \mid C = V_c - V_b,$$

also

$$V_c - V_a = A \mid B + B \mid C.$$

Legt man verschiedene Metallplatten mit verschiedenen Flüssigkeiten zusammen, so misst also die Potentialdifferenz $V_c - V_a$ in den beiden Metallplatten jedesmal die elektromotorische Kraft des Systems. Sind die Plattensysteme gleich gestaltet, so entspricht auch die Potentialdifferenz der Differenz der Dichtigkeiten der freien Elektricitäten an ähnlich gelegenen Stellen der Systeme, so dass, wenn wir die Metallplatten derselben mit den aus gleichem Stoff bestehenden beiden Platten eines Condensators verbinden und dann die Verbindungsdräthe entfernen, die Ladungen des Condensators den elektromotorischen Kräften der Systeme entsprechen.

28 Von den in dieser Art angestellten Versuchen erwähnen wir beispielsweise nur einige Resultate von Becquerel[1]).

Wie in dem §. 20 beschriebenen Verfahren wurde auf die Collectorplatte des Condensators ein Metallschälchen gestellt, dieses mit einer Flüssigkeit gefüllt, und in dieselbe ein mit der Hand gehaltener Metallstreif getaucht. Die untere Condensatorplatte wurde abgeleitet. Beim Abheben der Collectorplatte zeigt dann das Elektroskop eine Ladung. Es wurden folgende Resultate erhalten:

Metall der Schale.	Metall des Stabes.	Flüssigkeit.	Die Schale ladet sich
Kupfer.	Gold, Silber, Platin.	Kalilauge.	—
"	Eisen, Zink.	"	+
"	Blei.	"	0
"	Gold, Silber, Platin, Zink.	Concentrirte Schwefelsäure.	—
"	Eisen, Blei.	"	0
"	Gold, Silber, Platin, Blei.	Verdünnte Schwefelsäure.	—
"	Eisen, Zink.	"	+
Platin.	alle Metalle.	Concentrirte oder verdünnte Schwefelsäure oder Kalilauge.	+
Gold oder Platin.	Kupfer.	Concentrirte Salpetersäure.	fast 0 [2])
"	"	Verdünnte Salpetersäure.	—

Bei diesen Versuchen sind indess mehrere Fehlerquellen. Selbst wenn man die untere Condensatorplatte mit einem Metallstabe von dem Metall des Schälchens berührt, um dadurch die durch den Contact heterogener Metalle auf beiden Condensatorplatten etwa erregten Elektricitäten zu compensiren, beobachtet man doch immer noch die Differenz der Erregungen einmal der beiden die Flüssigkeit im Schälchen berührenden heterogenen Metalle, und dann auch der Erregungen der mit beiden Händen in Berührung befindlichen Metalle durch die Feuchtigkeit des Körpers. Wendet man statt des Metallschälchens ein schwach mit Wasser befeuchtetes und mit den verschiedenen Lösungen gefülltes Holzschälchen an, so hat man wiederum eine ganze Reihe elektrischer Scheidungskräfte in der Verbindung der beiden Condensatorplatten, so dass die Resultate keine einfachen Folgerungen zulassen.

---

[1]) Becquerel, l. c. Traité II, p. 244.* — [2]) De la Rive, ibid.*

Durch die Aufeinanderschichtung verschiedener Metalle und Flüssigkeiten in verschiedener Reihenfolge kann man auch den schon §. 9 ausgesprochenen Satz bestätigen, dass die elektromotorische Erregung zwischen Metallen und Flüssigkeiten in keiner Weise gegen die Erregung der Metalle unter einander verschwindet. 29

Legt [1]) man auf eine auf ein Elektroskop geschraubte Platinplatte eine Glasplatte, auf diese eine Zinkplatte, so wird bei Verbindung beider Metallplatten durch einen Platindrath das Platin stärker negativ, als wenn man es mit einer auf der Glasplatte ausgebreiteten Wasserschicht verbunden hätte, aber schwächer negativ, wie eine an Stelle der Platinplatte mit dem Wasser verbundene Zinkplatte.

Es ist demnach die elektromotorische Kraft:

$$\text{Zk} \mid \text{Pt} > \text{Wasser} \mid \text{Pt, aber} < \text{Wasser} \mid \text{Zk.}$$

Dies bestätigt sich auch, wenn man die auf das Elektroskop geschraubte Zinkplatte mittelst eines Platinstreifens mit der auf der Glasplatte ausgebreiteten Wasserschicht verbindet. Es subtrahiren sich hier die elektromotorischen Kräfte: Zk | Pt — Wasser | Pt; doch ist erstere grösser, und das Zink ladet sich positiv.

Ganz entsprechend [2]) ladet sich eine durch einen Platindrath mit einer Zinkplatte verbundene Platinplatte negativ; bei Verbindung durch die Finger positiv, da die negative Erregung des Zinks durch die Feuchtigkeit der Hand weit grösser ist als die negative Erregung des Platins durch die Feuchtigkeit, welche der ersteren entgegenwirkt. Die Elektricitätserregung zwischen den Metallen kann also durch das Hinzutreten von Feuchtigkeit zum Zink sogar umgekehrt werden.

Auch ein anderes Beispiel zeigt dies. Auf die Goldplatte seines Condensators brachte Péclet [3]) eine lackirte Zinkplatte. Wurden beide durch einen Metallbogen verbunden, so ergab der Ausschlag des Elektroskopes beim Abheben der Platten die elektromotorische Erregung Au | Zk = — 3. Wurden aber beide Platten mit den Händen berührt, also ihre Verbindung durch die Feuchtigkeit *F* des Körpers hergestellt, so lud sich das Elektroskop durch die Summe der elektromotorischen Kräfte:

$$\text{Au} \mid \text{F} + \text{F} \mid \text{Zk} = +\ 20.$$

Da die elektromotorische Wirkung der Feuchtigkeit auf das Gold sehr gering im Verhältniss zu der auf das Zink anzunehmen ist, so ist die positive Ladung des Elektroskopes überwiegend durch letztere bedingt, und es würde sich annähernd: Au | Zk : F | Zk = — 3 : + 20 verhalten.

Wurden analog zwei lackirte ebenso grosse Zink- und Kupferplatten mit den Fingern oder mittelst eines Metalldrathes verbunden, und sodann ihre Elektricitäten an die Goldplatten eines Condensators übertragen, so

---

[1]) Buff, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLII, S. 7. 1842.* — [2]) E. Becquerel, Compt. Rend. T. XXII, p. 677. 1846.* — [3]) Péclet, Ann. de Chim. et Phys. [3] T. II, p. 244. 1841.*

waren die Erregungen: Cu | Zk = − 8, Cu | F + F | Zk = + 55.
Zinn-, Blei-, Eisen- und Wismuthplatten gaben analoge Resultate.

Es ist hiernach bei den Fundamentalversuchen die Dazwischenkunft feuchter Leiter, z. B. der Finger, des feuchten Papiers, durchaus nicht zu vernachlässigen.

III. Galvanischer Strom in einem Kreise von zwei Metallen und einer Flüssigkeit.

30 Das Gesetz der Spannungsreihe zwischen den Metallen (§. 14) besagt, dass bei Aneinanderlagerung einer Reihe von Metallen A, B, C, D die Differenz der Potentiale der freien Elektricitäten auf einen Punkt im Innern ihrer Endglieder ebenso gross ist, wie die Differenz der Potentiale auf das Innere der unmittelbar an einander gelegten Endglieder. Ist also z. B. durch irgend ein Mittel das Potential im Innern des Metalls A gleich V_a gemacht, und legen wir auf dasselbe der Reihe nach die Metalle B, C, D, in welchen die Potentiale der freien Elektricitäten gleich V_b, V_c, V_d sind, so wird, wenn auf das Metall D nochmals ein zweites Stück des Metalls A gelegt wird, in diesem wiederum das Potential V_a. Die elektromotorischen Kräfte zwischen den Metallen sind dann der Reihe nach:

$$\begin{aligned} A \mid B &= V_b - V_a \\ B \mid C &= V_c - V_b \\ C \mid D &= V_d - V_c \\ D \mid A &= V_a - V_d. \end{aligned}$$

Bei der Addition ist also die Summe der elektromotorischen Kräfte $A \mid B + B \mid C + C \mid D + D \mid A = 0$[1]).

Bringen wir also das die Metallreihe beginnende und schliessende Metallstück A mit einander in Contact, so kann durch die Contactstelle keine dauernde Strömung von Elektricität stattfinden. — Wie die Metalle verhalten sich die anderen Körper der Spannungsreihe.

Fassen wir, wie schon früher, die elektrischen Scheidungskräfte zwischen den Metallen als ungleiche Anziehungen ihrer Massen gegen die eine oder andere Elektricität auf, so könnten solche Anziehungen eben auch nur eine statische Vertheilung, einen Gleichgewichtszustand der Elektricitäten in einem geschlossenen Metallkreise hervorrufen. In der That würde, wenn ein dauernder Elektricitätsstrom in dem Kreise aufträte, durch denselben in den metallischen Leitern selbst Wärme erzeugt, die höchstens durch eine Erkältung an den Contactstellen der Metalle aufgehoben würde. Es würde jedenfalls eine ungleiche Wärmevertheilung hervorge-

---

1) Vgl. Kirchhoff, Pogg. Ann. Bd. LXXVIII, S. 506. 1849.*

rufen; auch könnte durch den Strom ohne irgend eine Zufuhr von aussen dauernd eine elektromagnetische Bewegungsmaschine getrieben und so eine Arbeit geleistet werden, was unmöglich ist, da bei fester Verbindung der Metalle, etwa durch Löthung, auch an den Contactstellen keine Veränderungen mehr statthaben können, die diese Arbeit compensiren.

In einem geschlossenen Kreise von Körpern, welche der Spannungsreihe angehören, ist also die Bildung einer dauernden Elektricitätsströmung nicht möglich.

31 Denken wir uns ferner zwei Metalle, wie einen Zink- und einen Kupferstab mit ihren einen Enden verlöthet, ihre freien Enden aber durch einen dritten Körper verbunden, der gegen beide Metalle nicht elektromotorisch wirkte, sondern nur die auf ihren Oberflächen angesammelten entgegengesetzten Elektricitäten leitete, so dass sie sich in ihm ausglichen, so würde die elektrische Scheidungskraft dann stets die frühere Spannungsdifferenz wieder herstellen, und so ein dauernder Elektricitätsstrom in dem Kreise auftreten, der ohne jeden Ersatz eine Arbeit leisten könnte, was wiederum unmöglich ist. — Demnach kann es keinen Körper geben, der ohne elektromotorische Thätigkeit gegen die anderen Körper nur die Elektricität leitet; es müssen alle Körper, die, wie die Metalle, in ihrer innern Constitution unveränderlich sind, entweder der Spannungsreihe angehören, oder sie müssen vollkommene Nichtleiter der Elektricität sein. Indess dürften sich solche Körper, die die Elektricität absolut nicht leiten, kaum vorfinden.

32 Senken wir endlich eine Zink- und eine Kupferplatte in eine Flüssigkeit ein, welche eine sogenannte binäre Verbindung enthält, welche also in zwei chemisch verschiedene Bestandtheile zerfallen kann, die sich völlig sättigen, z. B. in verdünnte Chlorwasserstoffsäure ($H + Cl$) u. s. f., so ladet sich nach §. 27 das Zink negativ, das Kupfer positiv. Bei Verbindung der Metalle gleichen sich diese Elektricitäten durch die Contactstelle hindurch aus, durch welche also ein Strom positiver Elektricität vom Kupfer zum Zink fliesst. Da auch die beim Contact letzterer Metalle auftretende elektrische Scheidungskraft die positive Elektricität im gleichen Sinne fortführt, so heben sich die Wirkungen der elektrischen Scheidungskräfte nicht auf, wie in einem geschlossenen Metallkreise. Es entsteht also ein dauernder Strom von positiver Elektricität, der in dem geschlossenen Kreise vom Kupfer durch seine Contactstelle mit dem Zink zu letzterem und vom Zink durch die Flüssigkeit zum Kupfer fliesst. Wir werden alsbald (§. 34 u. fg.) darauf zurückkommen, inwiefern wirklich die einzelnen, in der Schliessung vorhandenen elektrischen Scheidungskräfte an der Bildung dieses Stromes mitwirken. — Eine Combination von Leitern, welche einen solchen „galvanischen Strom“ liefert, nennen wir ein galvanisches Element, auch wohl eine galvanische Kette.

Die Metallplatten in demselben nennt man häufig Erregerplatten

oder auch Metallelektroden des Elementes, wie überhaupt oft Metallplatten, welche als Stromesleiter in Flüssigkeiten gesenkt sind, als Elektroden bezeichnet werden. —

Verbindet man die Kupfer- und die Zinkplatte statt durch einen Kupferdrath, durch einen Drath von einem anderen Metall M, so entsteht hierbei doch keine neue Elektricitätsquelle im Schliessungskreise, da stets die elektromotorische Kraft Cu | M + M | Zk = Cu | Zk ist. Man kann daher an die Metallplatten kupferne Schrauben, sogenannte Klemmschrauben (Fig. 7) befestigen, und diese durch Dräthe von beliebigem Stoffe verbinden, ohne die Richtung des entstehenden galvanischen Stromes zu ändern.

Fig. 7.



Legt man zwischen zwei Metallplatten nicht eine feuchte Tuchscheibe, sondern senkt z. B. zwei Metalldräthe oder Platten von Zink und Kupfer in ein Glas voll schwach salzsaurem Wasser und verbindet sie ausserhalb desselben, so kann sich wohl die Vertheilung der Elektricität auf der Oberfläche der Dräthe ändern; die an jedem Punkte der einander berührenden Flächen der heterogenen Körper auftretenden elektrischen Scheidungskräfte und die Potentiale der freien Elektricitäten auf das Innere der Körper bleiben aber dieselben. Die Richtung des Stromes wird also hierdurch nicht geändert.

33 Wendet man statt des Kupfers und Zinks andere Metalle, statt der Salzsäure andere Flüssigkeiten, z. B. verdünnte Schwefelsäure u. s. f., an, so giebt unter sonst gleichen Verhältnissen die Richtung und Stärke des erhaltenen galvanischen Stromes ein Maass für die Summe der elektromotorischen Kräfte in dem Schliessungskreise der drei Körper.

Es ist daher nöthig, einige der vorzüglichsten Wirkungen des galvanischen Stromes, durch welche wir seine Stärke und Richtung messen können, vorläufig ganz kurz zu charakterisiren.

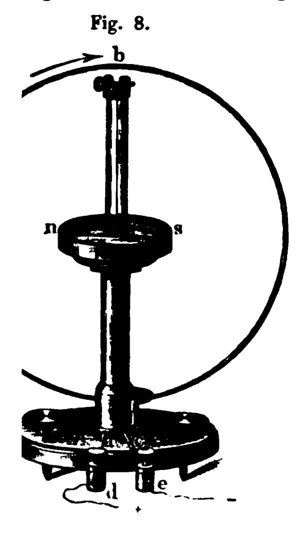
1. Thermische Wirkungen. Nimmt man die mit einer Flüssigkeit, z. B. verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure in Contact stehenden Metallplatten, z. B. von Kupfer und Zink, gehörig gross, und verbindet sie durch einen recht dünnen Platindrath, so erwärmt sich derselbe bis zum Glühen.

2. Chemische Wirkungen. Verbindet man die beiden Platten mit zwei Kupferdräthen, an welche Platinplatten angelöthet sind, die in schwach mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser tauchen, so zersetzt sich dasselbe in seine Bestandtheile. An der mit der Kupferplatte verbundenen Platinplatte, durch welche die positive Elektricität in das Wasser eintritt, „an der positiven Elektrode", erscheint Sauerstoffgas und Schwefel-

der mit der Zinkplatte verbundenen Wasserstoffgas. — Ebenso
ch das saure Wasser zwischen den Metallplatten des Elementes.
und Schwefelsäure scheiden sich an der Zinkplatte aus, also
da, wo die positive Elektricität in das Wasser eintritt; sie ver-
h aber sogleich mit dem Zink zu schwefelsaurem Zinkoxyd,
ch in dem umgebenden Wasser löst. An der Kupferplatte
ch Wasserstoff ab. Es können bei diesem Vorgange auch die
sserhalb der Flüssigkeit direct, ohne Einschaltung einer andern
t verbunden sein. — Fügt man andere Stoffe, z. B. eine mit
ster gemischte Lösung von Jodkalium, zwischen die Platinplatten,
at an der positiven Elektrode Jod, welches man an der Bläuung
g erkennt. Man kann hierdurch leicht die jedesmalige **Rich-
Stromes** untersuchen. — Seine **Stärke** messen wir, indem wir
tät Sauerstoff und Wasserstoff bestimmen, welche er in einer Zeit-
B. einer Minute, aus schwach schwefelsaurem Wasser abscheiden
r setzen die auf diese Weise in der Zeiteinheit erhaltene Menge
roportional der **Intensität oder Stärke des galvanischen**

agnetische Wirkungen. Leitet man den (Kupfer-) Drath,

Fig. 8.

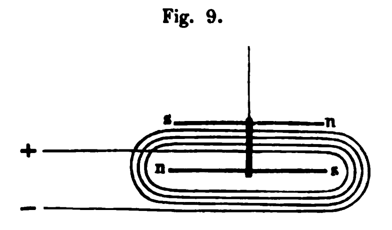


durch welchen die beiden Metallplatten des galvanischen Elementes verbunden sind, im Kreise um eine freischwebende Magnetnadel, so dass die Ebene des Kreises in die Ebene des magnetischen Meridianes fällt, so wird die Magnetnadel aus ihrer Ruhelage abgelenkt. Ist z. B. im beistehend gezeichneten Apparat (Fig. 8) *abc* der kreisförmige Kupferdrath, der mit der Zink- und Kupferplatte des Elementes durch die Klemmschrauben *d* und *e* verbunden ist, *ns* die in demselben an einem Coconfaden schwebende Magnetnadel, so durchfliesst der Strom der positiven Elektricität den Drath in der Richtung des Pfeiles. Es weicht so-
nach Norden weisende Pol der Magnetnadel aus der Ebene des
ach hinten hin aus. Geht der Strom in entgegengesetzter Rich-
weicht der Nordpol nach vorn hin aus. Der Winkel, um den
etnadel abgelenkt wird, lässt sich an einem unter ihr befind-
ise ablesen. Die Kraft, mit welcher diese Ablenkung geschieht,
tensität des galvanischen Stromes direct proportional. Spätere
en werden beweisen, dass diese Kraft, also auch die Strominten-
Tangente des Ablenkungswinkels der Magnetnadel entspricht.

Der eben beschriebene Apparat hat deshalb den Namen Tangentenbussole erhalten.

Windet man den Drath nicht einmal, sondern in vielfachen engeren Windungen um die Magnetnadel *ns* (Fig. 9), und vereint mit ihr eine zweite, über den Windungen schwebende Nadel, welche fest mit der ersten durch ein verticales Stäbchen von Elfenbein verbunden ist, und ihr parallel, aber gerade entgegengesetzt gerichtet ist, so ist die durch den galvanischen Strom bewirkte Ablenkung der Doppelnadel viel grösser. Die Richtung der Ablenkung ist dieselbe, wie wenn nur ein kreisförmiger Strom auf die in der Mitte der Windungen schwebende Nadel einwirkte. Das so vorgerichtete Instrument wird durch eine Glashülle vor dem Luftzug geschützt. Man bezeichnet es mit dem Namen Galvanometer. — Wir beschreiben diese Apparate später ausführlicher.

Fig. 9.



4. Physiologische Wirkungen. a) Legt man die mit den Erregerplatten verbundenen Platinplatten auf und unter die Zunge, so bemerkt man einen sauren oder alkalischen Geschmack, je nachdem der Strom der positiven Elektricität hierbei durch die Zunge von oben nach unten oder umgekehrt fliesst. Man kann denselben auch erhalten, wenn man nur z. B. einen Kupfer- oder Silberstreif unter, einen Zink oder Bleistreif auf die Zunge oder umgekehrt legt und beide vor derselben mit einander berührt. Die feuchte Zunge ersetzt dann die auf die Metalle elektromotorisch wirkende Flüssigkeit. Dieser eigenthümliche Geschmack ist schon im Jahre 1760 von Sulzer [1]) beobachtet worden.

b) Berührt man zwei Punkte eines mit dem Muskel verbundenen lospräparirten Nerven, am besten des Hüftnerven (*N. ischiadicus*) des Frosches, mit zwei Platin- oder Kupferdräthen, die an die Erregerplatten eines Elementes angeschraubt sind, so zuckt im Moment der Berührung oder des Aufhebens derselben der Muskel. — Man braucht den Nerv selbst auch nur an den beiden Punkten mit zwei heterogenen Metalldräthen, z. B. von Zink und Kupfer, zu berühren und diese oberhalb in Contact zu bringen, um dasselbe Resultat zu erhalten. Es bildet dann der feuchte Nerv selbst die elektromotorische Flüssigkeit. — Mit gleichem Erfolg kann man auch nur einen Punkt des Nerven und einen Punkt des Muskels mit den Leitungsdräthen des stromerzeugenden Elementes, oder mit zwei einander berührenden heterogenen Metallstäben verbinden.

Galvani, welcher schon früher, im Jahre 1790, beobachtet hatte, dass bei der Entladung des Conductors einer Elektrisirmaschine ein in der Nähe befindlicher Froschschenkel zuckt (durch den sogenannten Rück-

[1]) Sulzer, Mém. de l'acad. de Berlin 1760.

schlag), bemerkte zuerst, als er einen Froschschenkel vermittelst eines kupfernen Hakens an einem eisernen Gitter aufhängte, dass derselbe jedesmal zuckte, wenn sein unteres Ende mit dem eisernen Gitter in Berührung kam. Durch Wiederholung der Versuche unter verschiedenen Umständen überzeugte sich Galvani, dass hierbei die Luftelektricität keine Rolle spielte, und schrieb das Zucken des Frosches einer animalischen Elektricität zu, indem der Nerv positive, der Muskel negative Elektricität enthielte, die sich durch die berührenden Metalle ausglichen.

Diese Erklärung wurde von Galvani und seinen Schülern (Aldini und Anderen) mit mannichfachen Abänderungen eifrig verfochten. Schon Reil[1]) suchte indess im Gegensatz hierzu die Ursache der Erscheinung im Contact der Metalle oder eines Metalls mit einer Flüssigkeit, wie unter Anderen auch Ritter (s. w. u.) angab, dass nur drei heterogene Körper, wie Muskel, Nerv und ein Metall, sich zu berühren brauchten, um eine Zuckung zu geben.

Indess war doch Volta der Erste, welcher jene Ansichten entschieden durch den Nachweis widerlegte, dass gar kein Nerv und Muskel nöthig wäre, um Elektricität zu erregen, sondern dieselbe schon bei der Berührung zweier heterogener Metalle entstände und auch durch das Elektroskop direct nachzuweisen wäre.

34 Wir haben jetzt zu untersuchen, in welcher Weise die elektrischen Scheidungskräfte in einem geschlossenen Kreise von zwei Metallen und einer Flüssigkeit, z. B. Zink, Kupfer, Chlorwasserstoffsäure, thätig sind.

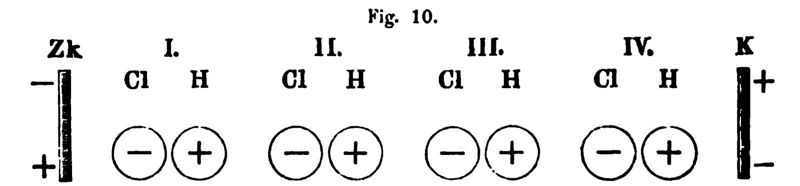
Wir wissen, dass die Bestandtheile der in der Flüssigkeit enthaltenen binären Verbindung (HCl) bei dem Hindurchfliessen des Stromes sich in der Weise trennen, dass der eine (H) am Kupfer, und eine äquivalente Menge des andern (Cl) am Zink frei wird, wobei der letztere sich mit einer äquivalenten Menge Zink zu ZkCl verbindet. Dieser Vorgang beweist, dass das Verhalten des binären Körpers zwischen den Metallen nicht mehr allein in einer einfachen überwiegenden Anziehung seiner ganzen Masse gegen die eine oder andere Elektricität, wie bei den Metallen, besteht, sondern hierbei noch eine besondere Wirkung seiner Bestandtheile hinzutritt. Da der Bestandtheil Cl sich da abscheidet, wo der Strom der positiven Elektricität in die Flüssigkeit eintritt, der Bestandtheil H da, wo die negative Elektricität eintritt, nehmen wir an, dass je ein Aequivalent des Chlors in der Verbindung HCl mit einer bestimmten Menge negativer Elektricität geladen sei, die seine Anziehung durch die eintretende positive Elektricität bedingt. Es ist der elektronegative Bestandtheil der Verbindung. Ebenso muss das Aequivalent H mit positiver Elektricität geladen sein und so den elektropositiven Bestandtheil der Verbindung darstellen. Diese Ladungen könnten sich bei der Verbindung von H und Cl ganz ähnlich herstellen, wie beim Contact von Zink und Kupfer. Da die

[1]) Reil, Gren. J. VI, S. 411. 1792.*

Verbindung HCl für sich unelektrisch ist, müssen wir dem entsprechend annehmen, dass in derselben die Atome des positiven und negativen Bestandtheils gleiche Mengen positiver und negativer Elektricität enthalten.

Wird nun in verdünnte Chlorwasserstoffsäure eine Zink- und eine Kupferplatte eingesenkt, so können wir vermuthen, dass das Zink eine stärkere Anziehung gegen den elektronegativen Bestandtheil (Cl) derselben habe, als gegen den elektropositiven (H). In Folge dessen würden sich die das Zink berührenden Molecüle der Chlorwasserstoffsäure so lagern, dass sie ihre elektronegativen Bestandtheile dem Zink, ihre elektropositiven dem Kupfer zukehrten. Indem die so geordneten Bestandtheile durch ihre elektrische Anziehung auf die Bestandtheile der folgenden Molecüle HCl einwirken, ordnet sich die ganze Reihe der Molecüle zwischen der Zink- und Kupferplatte wie in Fig. 10. Wirkte das zweite Metall auf den positiven Wasserstoff, wie das Zink auf das negative Chlor, so würde hierdurch die Einstellung befördert. Wirkte es entgegengesetzt, nur schwächer, so bleibt wenigstens die Richtung derselben ungeändert.

Fig. 10.



Durch die influenzirende Wirkung der negativen Elektricität des dem Zink anliegenden elektronegativen Bestandtheils Cl würde im Zink die Elektricität so vertheilt, dass diejenigen Stellen desselben, welche dem Cl des zunächst liegenden Säureatoms nahe liegen, sich positiv, die ferner liegenden negativ lüden. Ebenso würde im Kupfer zunächst dem elektropositiven Bestandtheil (H) des anliegenden Chlorwasserstoffatoms die negative Elektricität angehäuft, die positive zu den ferneren Theilen hingetrieben.

Darauf würde sich die positive Elektricität im Zink mit der negativen des zunächstliegenden Atoms Cl und letzteres selbst mit dem Zink zu unelektrischem ZkCl verbinden. Das elektropositive Atom H, welches vorher mit jenem Atom Cl verbunden war, würde sich mit dem ihm zugekehrten Atom Cl des zweiten Atoms HCl unter gleichzeitiger Verbindung der in diesen Atomen enthaltenen Elektricitäten vereinen; ebenso verbände sich das H des zweiten Atoms HCl mit dem Cl des dritten Atoms u. s. f., bis endlich an dem Kupfer ein Atom H frei würde, dessen positive Elektricität sich mit der vertheilten negativen des Kupfers vereinte, so dass es in unelektrischem Zustande entwiche. Auf diese Weise wären die polar gelagerten Atome Cl und H an den Metallen fortgeschafft und an ihre Stelle würden sogleich die Atome Cl und H anderer Molecüle der Chlorwasserstoffsäure sich zum Zink und Kupfer hinwenden, und der oben beschriebene Process so lange sich wiederholen, bis die Abstossung der in

latten angehäuften Elektricitäten auf die Elektricitäten der
randten Bestandtheile des Chlorwasserstoffs gerade die che-
ehung der letzteren durch die Metalle äquilibrirte. Werden
tallplatten mit einander leitend verbunden, so vereinen sich
lektricitäten der Metallplatten mit einander, und es können
die früher erwähnten Processe eintreten. Auf diese Weise
ne dauernde Strömung von Elektricität. — Es ist ersicht-
erbei ein beständiger Verlust an lebendiger Kraft stattfindet,
ı den Metallen hinwandernden Bestandtheile der binären Ver-
ı mit einer gewissen Geschwindigkeit zu den Metallen hin-
l dann, entweder unter Bildung einer Verbindung (ZkCl), oder
ei entweichen (H), zur Ruhe gelangen [1]). Dieser Verlust an
raft ist der Wärmemenge äquivalent, welche bei dem sichtbar
den chemischen Process, also im Wesentlichen bei der Auf-
Aequivalentes Zink in der verdünnten Säure entwickelt wird.
h muss die auf die Vertheilung der Elektricitäten verwendete
hwerthig sein. Vereinen sich daher die Elektricitäten in
, so muss während der Auflösung eines Aequivalentes Zink
dung eines Aequivalentes Wasserstoff aus der Flüssigkeit in
Schliessungskreise eine Arbeit, sei es in Form von Wärme,
rm von äusserer Arbeitsleistung hervortreten, die ebenfalls
ıemischen Process entsprechenden Wärmeentwickelung äqui-
- Dieses Resultat wird durch die später zu beschreibenden
lständig bestätigt.

trische Scheidungskraft E ist ferner eine beschleunigende Kraft; **35**
4 in der Zeiteinheit ist also gleich ihrem Product mit der
nheit bewegten Elektricitätsmenge m und dem Wege s, um
elbe fortbewegt wird, also $A = E.ms$. Das Product ms
er Elektricitätsmenge, welche in der Zeiteinheit durch den
ler Leitung fortgeführt wird. Haben wir nun verschiedene
en, etwa Zink, verdünnte Chlorwasserstoffsäure, Kupfer und
verdünnte Schwefelsäure oder Kochsalzlösung, Kupfer u. s. f.,
ir an, dass auch in den Bestandtheilen je eines Aequivalents
ehydrat, H und SO_4, oder eines Aequivalents Kochsalz, Na
elben Elektricitätsmengen enthalten seien, wie in den Be-
H und Cl eines Aequivalents Chlorwasserstoffsäure. Wir
berechtigt, da, wenn alle diese Verbindungen hinterein-
lemselben Strom durchflossen sind, von allen äquivalente
hre elektropositiven und elektronegativen Bestandtheile zer-
inden wir nun die Metallplatten jeder der erwähnten Com-

---

der Gewinn an lebendiger Kraft bei der Trennung der Bestandtheile Cl
schen den Metallplatten liegenden Atome durch die bei der Verei-
n mit den Bestandtheilen der nächstliegenden Atome verlorene lebendige
sgleicht, so ist der Einfluss dieses Processes zu vernachlässigen.

binationen durch Kupferdräthe von solcher Länge, dass die Intensität des Stromes in allen Kreisen dieselbe ist, also auch die in der Zeiteinheit zersetzten Mengen HCl, HSO_4, $NaCl$ einander äquivalent sind, so müssen sich die Atome HCl, SO_4, Na im Mittel mit solchen Geschwindigkeiten zu den Elektroden bewegen, dass stets das Product aus der Zahl der bewegten Atome mit ihrer Geschwindigkeit dasselbe ist. Da sie nun alle gleiche Elektricitätsmengen mit sich führen, so wird mithin auch das Product $m. s.$ in allen Fällen dasselbe sein. Unter diesen Verhältnissen ist die Arbeit $A = const. E$ und es muss die elektrische Scheidungskraft E (und die ihr proportionale elektromotorische Kraft, vergl. §. 11) der Combination der bei der Zersetzung eines Aequivalents der binären Verbindung und Auflösung des Zinks erzeugten Wärmemenge direct proportional sein [1]).

Auch diesen Satz bestätigen die später zu beschreibenden Versuche. Es kann also zur Bildung des dauernden Stromes einzig und allein die elektrische Scheidungskraft thätig sein, welche von der ungleichen Anziehung und Polarisirung der Atome der binären Verbindung in der Erregerflüssigkeit der Kette durch die Metallelektroden herrührt; die elektrische Scheidungskraft an der Contactstelle der Metalle, an welcher keine mechanischen Veränderungen mehr vorgehen können, muss dagegen unthätig sein. Dass dieselbe, wenn sie etwa der elektromotorischen Erregung der Metalle durch die Flüssigkeit entgegenwirkt (wie bei Einsenken von Zinn und Blei in Cyankaliumlösung), nicht durch einen bestimmten Antheil der Scheidungskraft an letzteren compensirt wird, beweist die erwähnte völlige Proportionalität der gesammten elektrischen Scheidungskraft (und elektromotorischen Kraft) im Schliessungskreise mit dem erwähnten Wärmeäquivalent der chemischen Processe. Sie muss also auf eine andere Art neutralisirt werden. Dies würde am einfachsten unter der Annahme geschehen, dass beim Contact der Erregerflüssigkeit mit den Metallen die elektromotorische Kraft in einer doppelten Weise erzeugt wird; einmal durch eine ungleich starke Anziehung der Massen der Flüssigkeit und Metalle als Ganzes gegen die eine oder andere Elektricität; sodann durch die ungleiche Anziehung der Metalle gegen die mit entgegengesetzten Elektricitäten geladenen Bestandtheile der Flüssigkeit. (Dieses doppelte Verhalten wäre ganz analog dem, dass ein Metall, z. B. Zink, sowohl die ganze Masse einer beliebigen Flüssigkeit (Salzsäure) durch Adhäsion zu sich hinziehen kann, als auch noch eine besondere stärkere Anziehung gegen den einen Bestandtheil derselben (Chlor) auszuüben vermag; ähnlich wie auch ein Magnetpol das Eisen sowohl durch die

---

[1]) Die vorliegende Betrachtung soll nur einen Ueberblick über die Verhältnisse der Elektricitätserregung in den Ketten geben. Wir werden erst später betrachten, wie die elektromotorischen Kräfte sich abändern, wenn die bei der Zersetzung abgeschiedenen Bestandtheile der binären Verbindungen an verschiedenen Metallplatten auftreten, sich daselbst verdichten und eine elektromotorische Gegenkraft erzeugen, so dass dadurch die Ketten Zink, verdünnte Säure, Silber und Zink, verdünnte Säure, Kupfer u. s. f. verschiedene elektromotorische Kräfte besitzen können.

allgemeine Massenanziehung, wie noch besonders durch magnetische Polarisirung seiner einzelnen Molecüle festhält). In Folge der ersteren ungleichen (Massen-) Anziehung gegen die Elektricitäten würden sich die zersetzbaren Flüssigkeiten ganz nach dem Gesetz der Spannungsreihe der Metalle verhalten und in einem geschlossenen Kreise von Metallen und Flüssigkeiten eine völlige Neutralisation der elektrischen Scheidungskräfte (und elektromotorischen Kräfte) zu Null eintreten; die zweite (chemische) Einwirkung, welche wir oben ausführlicher behandelt haben, würde dagegen allein die zur Stromesbildung erforderliche elektrische Scheidungskraft und die derselben entsprechende elektromotorische Kraft liefern.

Wir wollen deshalb im Folgenden stets die gesammten elektromotorischen Kräfte an den Contactstellen mit stärkerer Schrift, den Theil derselben, welcher an der Strombildung selbst nicht Theil nimmt, mit liegender Schrift und in Klammern und den der Arbeit im Schliessungskreise entsprechenden (chemischen) Antheil mit dünnerer Schrift und ohne Klammern herstellen. In dem geschlossenen Kreis Zink, Säure S, Kupfer wäre also die gesammte elektromotorische Kraft thätig:

Cu|S + S|Zk + Zk|Cu = Cu|S + S|Zk + *(Cu|S)* + *(S|Zk)* + Zk|Cu.

36 Die §. 21 bis 23 angeführten Versuche ergeben die gesammte Spannung zwischen den Metallen *M* und Wasser *Aq*, welche wir mit **M | Aq** bezeichnen wollen, und sich nach dem vorhergehenden aus der durch die Massenwirkung des Wassers erzeugten *(M | Aq)* und der durch die chemische Polarisirung desselben erzeugten elektromotorischen Kraft M | Aq zusammensetzt. Senken wir daher in Wasser eine Kupfer- und eine Zinkplatte, so ist die gesammte elektrische Potentialdifferenz oder elektromotorische Kraft an den Enden gleich **Cu | Aq + Aq | Zk**. Dieselbe Grösse hätten wir auch direct erhalten, wenn wir die in das Wasser eingesenkte Kupfer- und Zinkplatte mit den gleichnamigen Platten eines Kupfer-Zinkcondensators verbunden und nach Loslösung der Verbindung die Ladung des Condensators bestimmt hätten. Nun ist aber:

Cu | Aq + Aq | Zk = *(Cu | Aq)* + *(Aq | Zk)* + Cu | Aq + Aq | Zk.

Schliessen wir die Kette durch Verbindung der Zink- und Kupferplatte durch einen Kupferdraht, so tritt zu diesen elektromotorischen Kräften noch die Kraft **Zk | Cu** hinzu, welche mit den der Spannungsreihe der Metalle folgenden Kräften *(Cu | Aq)* + *(Aq | Zk)* sich aufhebt und es ist so

Cu | Aq + Aq | Zk + Zk | Cu = Cu | Aq + Aq | Zk.

Letzteres ist aber der zur Strombildung verwendete Antheil der elektromotorischen Kräfte. Man muss also zu der Differenz der §. 21 bis 23 gefundenen elektromotorischen Kräfte zwischen den verwendeten Metallen und Wasser noch die elektromo-

torische Erregung der Metalle untereinander addiren, um
in dem Kreise der geschlossenen Kette allein die Stromesb
dung bewirkende elektromotorische Kraft zu erhalten.

Die eben ausgesprochene Beziehung wird durch einige Versuche
Gerland[1]) bestätigt. Derselbe bestimmte nach der später zu erwähn
den Compensationsmethode von E. du Bois-Reymond die elektromot
schen Kräfte einiger geschlossener Ketten und verglich sie mit den n
den Angaben von §. 16 und §. 23 berechneten Zahlen. So ergab sicl

	Elektromotorische Kraft.			Summe der Spannungen.
Zink	Wasser	Kupfer	100	Zk | Aq + Aq | Cu + Cu | Zk = 1(
Zink	Wasser	Silber	153,6	Zk | Aq + Aq | Ag + Ag | Zk = 1
Zink	Wasser	Gold	143,1	Zk | Aq + Aq | Au + Au | Zk = 1
Zink	Wasser	Platin	139,6	Zk | Aq + Aq | Pt + Pt | Zk = 1
Kupfer	Wasser	Silber	24,2	Cu | Aq + Aq | Ag + Ag | Cu =
Kupfer	Wasser	Gold	11,5	Cu | Aq + Aq | Au + Au | Cu = 1
Kupfer	Wasser	Platin	11,8	Cu | Aq + Aq | Pt + Pt | Cu = 1

Indess ergab sich diese Uebereinstimmung nur bei etwa der Hä
der Versuche bei ganz reinen Metalloberflächen. — Auch aus den Versuc
von Hankel[2]) folgt dasselbe Resultat. So ist nach seinen Versuchen
elektromotorische Kraft zwischen den polirten Metallen und Was
Cu | **Aq** = — 0,09; **Zk** | **Aq** = + 0,16, wenn **Zk** | **Cu** = 1 ist; es
demnach in der offenen Kette

$$\mathbf{Cu} \mid \mathbf{Aq} + \mathbf{Aq} \mid \mathbf{Zk} = -0{,}25,$$

während in der geschlossenen Kette

$$\mathbf{Cu} \mid \mathbf{Aq} + \mathbf{Aq} \mid \mathbf{Zk} + \mathbf{Zk} \mid \mathbf{Cu} = +0{,}75$$

ist, so dass also die offene Kette eine Spannung zeigen kann, welche
Richtung des Stromes in der geschlossenen Kette gerade entgegengese
ist. Diese letztere ergiebt sich wiederum, wenn die der Massenwirku
zuzuschreibenden Antheile der elektromotorischen Kräfte zwischen d
Metallen und Flüssigkeiten durch die entgegenwirkende Kraft **Zk** |
neutralisirt werden und so die alleinige (chemische) an der Strombildu
Antheil nehmende elektromotorische Kraft zurückbleibt.

Verbinden wir die Kupfer- und Zinkplatte des oben erwähnten E
mentes Zink, Wasser, Kupfer mit einem Condensator, dessen Platt
beide aus dem gleichem Metall N, z. B. Messing, bestehen, so erhalt
wir die elektromotorische Kraft

$$\mathbf{N} \mid \mathbf{Cu} + \mathbf{Cu} \mid \mathbf{Aq} + \mathbf{Aq} \mid \mathbf{Zk} + \mathbf{Zk} \mid \mathbf{N};$$

oder da **Zk** | **N** + **N** | **Cu** = **Zk** | **Cu**

ist, die Kraft **Cu** | **Aq** + **Aq** | **Zk** + **Zk** | **Cu** = *Cu* | *Aq* + *Aq* |
also direkt die in der geschlossenen Kette zur Strombildung wirksa
elektromotorische Kraft.

---

[1]) Gerland, Pogg. Ann. Bd. CXXXVII, S. 552. 1869.*
[2]) Hankel, Untersuchung Th. V. 1. S. 662 (78).

be Kraft misst man durch Vergleichung der magnetischen Wir-
r Ströme verschiedener Ketten, wie wir später ausführen wer-
das Cap. Bestimmung der elektromotorischen Kraft [1]).
af die eine oder andere Weise gemessenen elektromotorischen
Aq + *Aq* | *Zk* entspricht hiernach die elektrische Scheidungs-
h welche die in dem die Kette schliessenden Drath fliessende
: bewegt wird. Die Geschwindigkeit, mit der diese Bewegung
mit der die in den Platten und in der sie berührenden Flüssig-
lichen Elektricitäten sich ausgleichen und wieder ersetzen, mit
e Strömung der Elektricität im ganzen Schliessungskreise er-
auch die Stromintensität hängt noch von der Natur der die
' herstellenden Körper ab. Wir werden diese Bedingungen
Capitel betrachten.

37 die Beobachtung der chemischen oder magnetischen Wirkun-
ılvanischen Stromes in verschiedenen, zwei Metalle und eine
enthaltenden Kreisen kann man Reihen aufstellen, welche an-
ı sich verschiedene Metalle in Flüssigkeiten elektromotorisch
nder verhalten. Man bezeichnet in diesen, häufig auch Span-
n genannten Reihen nach dem einmal eingeführten Sprachge-
Metall als elektrisch positiv, welches mit einem anderen zu-
ine Flüssigkeit gebracht, negative Elektricität am Elektroskop
relchem also bei Berührung beider Metalle ein Strom positiver
: durch die Berührungsstelle der Metalle hinfliesst; von dessen
ıstelle mit der Flüssigkeit ein gleich starker Strom positiver
; durch die Flüssigkeit zum anderen Metalle hinfliesst. Ne-
dagegen das andere Metall, von dessen Berührungsstelle mit
;keit aus ein Strom positiver Elektricität zur Berührungsstelle
beider Metalle hinfliesst. So ist z. B. Zink
positiv gegen Kupfer, wenn beide Metalle in
Wasser stehen, weil, entsprechend der eben
gegebenen Definition, bei Verbindung beider
Metalle ausserhalb des Wassers, wie in bei-
stehender Fig. 11, die positive Elektricität in
der Richtung der Pfeile durch den metalli-
schen Schliessungsbogen vom Kupfer zum
Zink und von da durch das Wasser zum Kup-
fer strömt.

11.



indet zuweilen den Ausdruck: dieses oder jenes Metall (Kupfer)
t einem anderen (Zink) in einer Flüssigkeit positive Elektrici-
ler einfacher „wird positiv“ (Becquerel). Durch diese Be-
entsteht leicht eine Verwirrung, die unter Beibehaltung der

---

[1]) Untersuchungen von Kohlrausch §. 16 und Gerland §. 25 erhalten durch
tungen keine andere Deutung.

oben angeführten, allgemein verbreiteten Ausdrucksweise ohne Sc
keit zu vermeiden ist.

Um die Art der Erregung der Elektricität zwischen zwei
zu untersuchen, bediente man sich in früherer Zeit meist der pł
schen Wirkungen des Stromes. Man verband die unteren Ende
getrennter Froschschenkel mittelst eines Drahtes oder eines na
dens, und berührte die Nerven derselben mit zwei Metallstäben,
sodann in Berührung mit einander brachte. Der Schenkel, des
mit dem positiveren Metall verbunden wurde, zuckte stärker bei
ren, der andere stärker beim Trennen der Drähte. Hierbei ers
Feuchtigkeit des Froschpräparates den flüssigen Elektricitätserre
schen den Metallen.

Auf diese Weise ordnete Ritter[1]) die Leiter erster Class
gende Spannungsreihe, in welcher jedes vorhergehende Metall po
gen alle folgenden ist: + Zink, Blei, Zinn, Eisen, Wismuth, Ko
senik, Kupfer, Antimon, Platin, Gold, Quecksilber, Silber, Kohl
Schwefelmetalle, wie Bleiglanz, Kupfernickel, Schwefelkies, Arsenk
Palladium, Graphit, Braunstein.

Die Legirungen der Metalle stehen hierbei meist nicht zwisch
Bestandtheilen, wie man erwarten sollte. So steht Messing
Kupfer und Platin, während es zwischen Kupfer und Zink stehe

Die Amalgame von Zink und Zinn stehen zum Theil obe
Zinks, und zwar der Reihe nach:

+	1 Zink	1 Blei	2 Quecksilber
	1 Zink	1 Zinn	3 Quecksilber
	1 Zink	1 Blei	2 Quecksilber
	1 Zink	1 Zinn	2 Quecksilber
	2 Zink		1 Quecksilber
	1 Zink		1 Quecksilber
	Zink		

Schnellloth steht zwischen Zink und Blei u. s. w.

Manchmal ändern schon sehr kleine Mengen eines beige
Metalles die Stellung eines anderen. So stellt eine Spur von
Quecksilber zwischen Zink und Blei.

Wir übergehen die vielen, in ähnlicher Art gemachten Be
gen, da bei ihnen die Natur des flüssigen Leiters nicht völlig de
ebenso die Angaben, welche auf den Geschmacksempfindungen
miren der Zunge mit zwei Metallen beruhen.

38 Viel sicherer sind die Bestimmungen, welche man mittelst e
troskopes erhält, und von denen wir schon einige in §. 24 a
haben. Noch sicherere Resultate erhält man, wenn man die in
sigkeit eingetauchten Metalle mit den Enden des Drathes eines

---

[1]) Ritter, Gilb. Ann. Bd. XVI, S. 293. 1804.*

meters verbindet und aus der Ablenkung der Magnetnadel die Richtung des Stromes bestimmt. Die folgenden Spannungsreihen sind meist auf diese Weise gefunden.

Es ist nöthig, bei der Aufstellung derselben die Metalle mit frisch gereinigter Oberfläche und gleichzeitig in die betreffende Flüssigkeit zu tauchen, da oxydirte Metalle sich anders elektromotorisch verhalten, als blanke, und bei ungleichzeitigem Eintauchen die zuerst in die Flüssigkeit gesenkte Platte oft durch die Einwirkungen derselben auf ihrer Oberfläche verändert wird. Auch darf man nur den beim ersten Eintauchen der Metalle entstehenden Ausschlag der Magnetnadel des Galvanometers beobachten, da später oft der Strom aufhört und sich selbst zuweilen, unter später zu betrachtenden Verhältnissen, umkehrt.

In den auf Seite 58 und 59 aufgeführten, von verschiedenen Physikern aufgefundenen Spannungsreihen ist stets das höher stehende Metall positiv gegen die darunter verzeichneten.

Die Angaben der einzelnen Physiker stimmen danach nicht völlig mit einander überein; ein Mangel, der durch chemische Verunreinigungen der benutzten Metalle, durch ungleichzeitiges Eintauchen u. s. w. bedingt sein kann.

Besonders beachtenswerth erscheinen zunächst folgende Punkte: **39**

1) Die extreme Stellung, welche die Superoxyde als sehr sauerstoffreiche Körper, die einen Theil des Sauerstoffs möglicherweise im ozonisirten Zustande enthalten, nach der negativen Seite der Spannungsreihe einnehmen.

2) Der Einfluss der Amalgamirung auf die Stellung einzelner Metalle. Während Zink durch seine Verbindung mit dem Quecksilber noch positiver wird, findet beim Cadmium z. B. das Umgekehrte statt. Aehnlich verhalten sich die Legirungen. Einzelne stehen freilich zwischen den in ihnen verbundenen Metallen, z. B. einige Legirungen von Aluminium und Kupfer[1]). Sehr oft ändert hierbei ein bedeutender Ueberschuss des einen Metalles die Stellung der Legirung nicht, so in den Amalgamen des Zinks und der Alkalimetalle ein bedeutender Gehalt an Quecksilber. Auch wenn Zink mit Zinn (bis zu $^1/_3$) zusammengeschmolzen wird, ändert sich seine Stellung kaum[2]).

3) Die eigenthümliche Verschiedenheit der Stellung einzelner Metalle in verschiedenen, oder auch nur verschieden concentrirten Lösungen. So sind in verdünnter Schwefelsäure Kupfer und Silber negativer als Blei, in Cyankaliumlösung stehen sie über demselben nach der positiven Seite hin u. s. f. Ebenso ist, nach Fechner (l. c. S. 58), in verdünnter Oxalsäurelösung Zinn negativ gegen Blei, in concentrirter Blei negativ gegen Zinn; nach de la Rive (l. c. S. 59), Eisen und Zinn positiv gegen Kupfer in Salzlösung und Kalilauge, negativ in Ammoniak; Kohle positiv

[1]) St. Edmé, Monit scient. 1865. p. 1021. Jahresber. d. phys. Ges. 1865. S. 397.* — [2]) Pfaff, Gilb. Ann. Bd. XI, S. 128. 1802.*

Wasser		Verdünnte Schwefelsäure				M 1/10
Fechner[1])	Matthiessen[2])	Davy[3])	Faraday[4])	Poggendorff[5])	Poggendorff[6])	
Zink	Kalium	Kaliumamalgam	(1 Vol. Schwefelsäurehydrat und 1 Vol. Wasser.)	Zink	Amalg. Zink	Zin
Blei	Natrium	Natriumamalgam	Zink	Cadmium	Zink	Blei
Zinn	Calcium	Zinkamalgam	Cadmium	Eisen	Cadmium	Zin
Eisen	Magnesium	Zink	Zinn	Zinn	Amalg. Cadmium	Eis
Antimon		Ammoniumamalg.	Blei	Blei	Amalg. Zinn	Ma e
Wismuth		Cadmium	Eisen	Aluminium	„ Blei	Mes
Kupfer		Zinn	Nickel	Nickel	Blei	Ku
Silber		Eisen	Wismuth	Antimon	Zinn	Nic
Gold		Wismuth	Antimon	Wismuth	Eisen	Ant
		Antimon	Kupfer	Kupfer	Amalg. Eisen	Zin
		Blei	Silber	Silber		Mol dä
		Kupfer		Platin		Silb
		Silber				Que b
		Palladium				
		Tellur				
		Gold				
		Platin				
		Rhodium				

Salmiaklösung Poggendorff[11])		Cyankalium Poggendorff[12])	Kaliumeisencyanür Poggendorff[12])	K Davy[3])
Zink	Arsen	(1 Thl. Salz in 8 Thln. Wasser.)	(1 Thl. Salz in 8 Thln. Wasser.)	Alkalimet u. Amalga
Cadmium	Chrom	Amalg. Zink	Zink	Zink
Mangan	Silber	Zink	Cadmium	Zinn
Blei	Quecksilber	Kupfer	Blei	Blei
Zinn	Schwefelkupfer	Cadmium	Kupfer	Kupfer
Eisen	Schwefelkies	Zinn	Antimon	Eisen
Stahl	Tellur	Silber	Zinn	Silber
Uran	Gold	Nickel	Wismuth	Palladium
Messing	Bleiglanz	Antimon	Nickel	Gold
Magneteisen	Kohle	Blei	Gusseisen	Platin
Kupfernickel	Platin	Quecksilber	Eisen	
Kobalt	Graphit	Palladium	Palladium	
Wismuth	Mangansuperoxyd	Wismuth	Silber	
Antimon		Eisen	Kohle	
		Platin	Platin	
		Gusseisen		
		Kohle		

1) Fechner, Schwgg. Journ. Bd. LIII, S. 129. 1828.* — 2) M d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIII, S. 285. 1855.* — 3) Davy, Philos 1826, T. II, p. 408.* — 4) Faraday, Exp. Res. Ser. XVII, §. 2012. 1 gendorff, Pogg. Ann. Bd. LXXIII, S. 619. 1848.* — 6) Poggen Bd. L, S. 263. 1840.* — 7) Marianini, Schwgg. Journ. Bd. XLIX

…nte Salpetersäure		Concentrirte Salpetersäure			Chlorwasserstoffsäure	Chlornatriumlös.
Faraday [4]	Avogadro und Michelotti [9]	de la Rive [8]	Faraday [4]	Schönbein [10]	Faraday [4]	Fechner [1]
(1 Vol. starke Säure und 7 Vol. Wasser.)	Zink	Zinn	(Specif. Gew. 1,48.)	Passives Eisen	(1 Vol. Säure und 1 Vol. Wasser.)	Zink
Zink	Blei	Zink	Cadmium	Platin	Zink	Blei
Cadmium	Zinn	Eisen	Zink	Bleisuperoxyd	Cadmium	Zinn
Blei	Eisen	Kupfer	Blei	Silbersuperoxyd	Zinn	Eisen
Zinn	Wismuth	Blei	Zinn	(Platindräthe, welche auf galvanischem Wege mit den Superoxyden überzogen waren.)	Blei	Antimon
Eisen	Kupfer	Quecksilber	Eisen		Eisen	Wismuth
Nickel	Nickel	Silber	Wismuth		Kupfer	Kupfer
Wismuth	Kobalt	Eisen oxydirt	Kupfer		Wismuth	Silber
Antimon	Antimon		Antimon		Nickel	Gold
Kupfer	Arsen		Silber		Silber	Platin
Silber	Quecksilber		Nickel		Antimon	
	Silber				Gold	
	Gold				Platin	
	Platin				Rhodium	
					Graphit	
					Eisenoxyd	
					Mangansuperoxyd	
					Bleisuperoxyd	

	Schwefelkalium		Unbestimmt		
…vy [3]	Faraday [4]	Faraday [4]	Pouillet [13]		
	(Farblose L.)	(Gelbe L.)	Zink und Quecksilber	Wismuth	Phosphoreisen
…r	Cadmium	Zink	Zink, Zinn u. Quecksilber	Messing	Silber
…uth	Zink	Kupfer	Zink	Kupfer	Gold
…lium	Kupfer	Cadmium	1 Blei, 4 Quecksilber	Bronce	Tellur
	Zinn	Zinn	d'Arcet's Metall	Schwefelantimon	Palladium
	Antimon	Silber	Schnellloth	Glockenmetall	Platin
	Silber	Antimon	Blei	Arsen	
	Blei	Blei	1 Zinn, 10 Quecksilber	1 Antimon 2 Kupfer	
	Wismuth	Wismuth	1 Wismuth, 20 Zinn	1 Ant., 1 Zinn Quecksilber	
	Nickel	Nickel	Zinn	Schwefelwismuth	
	Eisen	Eisen	Schriftmetall	Phosphorkupfer	
			Eisen	Antimon	
			Stahl	Graphit	
			1 Antimon 2 Eisen	Schwefelkupfer	
			1 Wismuth, 4 Quecksilber	Schwefelblei	
			Antimon		

…Rive, Ann. de Chim. et Phys. T. XXXVII, p. 225. 1828.* — [9]) Avogadro u.
…tti, Ann. de Chim. et Phys. [2] T. XXII, p. 364. 1823.* — [10]) Schön-
…g. Ann. Bd. XLIII, S. 95. 1838.* — [11]) Poggendorff, Oken's Isis 1821. Heft
. — [12]) Poggendorff, Pogg. Ann. Bd. LXVI, S. 597. 1845.* — [13]) Pouil-
… de Phys. T. I. 697.

gegen Platin in concentrirter Schwefelsäure, negativ in Königswasser; Eisen positiv gegen Arsen in verdünnter Schwefelsäure, negativ in schmelzendem Kali; nach Faraday (l. c. S. 58) Wismuth positiv gegen Antimon in Säuren, negativ in Schwefelkalium; Zink in verdünnter Salpetersäure stark positiv, in concentrirter Salpetersäure stark negativ gegen Cadmium. Nach Poggendorff[1]) steht in Wasser mit 3 Procent Schwefelsäure Aluminium zwischen Blei und Nickel; nach Wheatstone[2]), in verdünnter Salpetersäure unter Zink, Cadmium, Zinn, Blei, Eisen; in Kalilauge unter Zink, aber über Cadmium; in Chlorwasserstoffsäure unter Zink und Cadmium.

Oft können sich diese Erscheinungen dadurch erklären, dass sich auf der Oberfläche des einen der eingetauchten Körper durch die chemische Einwirkung der Flüssigkeit eine Hülle bildet, die anders elektromotorisch wirkt, als die reine metallische Oberfläche desselben. So könnte z. B. das stark negative Verhalten des Eisens in Schwefelkaliumlösung durch Bildung von Schwefeleisen, das negative des Nickels durch Schwefelnickel bedingt sein. Ebenso erklärt sich das abnorme negative Verhalten des sogenannten passiven Eisens, des Nickels, Kobalts, gegen Kupfer u. s. f. in concentrirter Salpetersäure aus Bildung von Oberflächenschichten. Wir werden dies in einem besonderen Capitel über die Passivität mittheilen. Bei anderen Metallen lässt sich jedoch nicht in ähnlicher Weise stets ein solcher secundärer Grund für ihre Stellung in jeder Flüssigkeit angeben; dieselbe ist dann eben durch die besondere Anziehung der Metalle gegen die Bestandtheile der Flüssigkeit bedingt.

4) Oxydirte Metalle, Kupfer, Eisen, Blei verhalten sich nach Marianini[3]) und Walker[4]) negativ gegen die reinen Metalle, ebenso nach Davy (l. c.) angelaufenes Zink und Zinn gegen blankes in verdünnten Säuren und Alkalien.

5) Schwefelmetalle, Magnetkies, Kupferkies etc. sind in verdünnten Säuren meist negativer als das in ihnen enthaltene Metall; ebenso beobachtete Davy, dass mit Schwefelkupfer überzogenes Kupfer sich negativ gegen reines Kupfer in Schwefelkaliumlösung verhält.

Die Angaben Davy's, dass gewalztes Kupfer negativ gegen weiches, gehämmertes negativ gegen gewalztes, hartes und rauhes negativ gegen weiches, harter Stahl negativ gegen weichen sich verhalte, kann zum Theil auf verschiedenen Beimengungen von Oxyd und Oxydul beruhen. Ebenso kann die Beobachtung Walker's, dass Kupferfeile, die durch ein mit Glaubersalz und Kochsalz befeuchtetes Druckpapier von einer Kupferplatte getrennt waren, sich positiv, bei Befeuchtung des Papieres mit Ammoniak und verdünnter Schwefelsäure negativ verhielten, von Veränderungen der Oberflächen herrühren, um so mehr, als Goldpulver gegen eine Goldplatte sich indifferent verhielt. Auch Platinschwamm ver-

[1]) Poggendorff, Pogg. Ann. Bd. LXXIII, S. 619. 1848.* — [2]) Wheatstone, Phil. Mag. [4] Bd. X, S. 143. 1855.* — [3]) Marianini, Schweigg. Journ. Bd. XLIX, S. 34. 1827*. — [4]) Walker, Pogg. Ann. Bd. IV, S. 324. 1826.*

ält sich negativ gegen Platinblech in verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure, wohl wegen der Condensation der Gase in den Poren des ersteren.

Die Grösse der Oberfläche der mit den Flüssigkeiten in Berührung befindlichen Platten hat bei sonst gleichen Verhältnissen keinen Einfluss auf die elektromotorische Erregung.

Auch geschmolzene Körper können zwischen Metallen Ströme erzeugen; so nach Schweigger[1]) geschmolzenes Spiessglanz und Zinnober zwischen Eisen- und Weissblech, nach Davy (l. c.) chlorsaures Kali oder Bleiglätte zwischen Platin und Zink. 40

Nach Faraday[2]) geben ein Platin- und ein Kupferdraht, welche mit dem Galvanometer verbunden sind und gleichzeitig in geschmolzenen Salpeter, oder chlorsaures Kali, schwefelsaures Natron, Jodblei, Bleioxyd, Wismuthoxyd, phosphorsaures Natron getaucht werden, einen Strom in gleicher Richtung, wie beim Eintauchen in Säuren. Ein Eisen- und Platindraht geben in geschmolzenem salpetersaurem Silberoxyd und Chlorsilber entgegengesetzt gerichtete Ströme. — Ebenso Eisen und Kupfer in Schwefelleber[3]).

Auch erhitztes Glas kann die Rolle eines flüssigen Leiters übernehmen[4]). Wird ein mit zinkhaltigem Quecksilber gefülltes Reagirglas in reines Quecksilber getaucht, und werden beide Quecksilbermassen mit den Enden des Galvanometers verbunden, so entsteht beim Erhitzen des Quecksilbers ein Strom vom Quecksilber durch das Glas zum zinkhaltigen Quecksilber. Ist das Glas aussen von stark getrocknetem Braunstein oder Kohlenpulver umgeben, so zeigt ein Condensator, der mit dem im Glase befindlichen Quecksilber verbunden ist, bei Ableitung des äusseren Pulvers negative Elektricität an, so dass der Strom der positiven Elektricität durch das Glas vom Quecksilber zum äusseren Pulver fliesst. Schaltet man zwei Elemente Braunstein-Wasser-Zink und Braunstein-Glas-Zinkamalgam (bei 100 bis 320° C.) einander entgegen und leitet das eine Ende der Leitung ab, so giebt das andere kaum eine Ladung am Condensator, so dass die elektromotorischen Kräfte in beiden Elementen fast gleich zu sein scheinen.

Wird ein abgeleiteter Silber- oder Platindrath durch Glas vom Quecksilber getrennt, so zeigt das Quecksilber am Condensator negative; ist der Drath von Zink, positive Elektricität. — Senkt man in einen Pistolenlauf[5]) ein Glasrohr, steckt in dieses einen Kupferstab, Platinstab oder Gaskohlencylinder, und verbindet letzteren und den Pistolenlauf mit dem Galvanometer, so geht der entstehende Strom vom Eisen zum Kupfer durch das Glas. Man kann auch eben so gut in einen mit geschmolzenem

---

[1]) Schweigg. Journ. Bd. III, S. 268, 1811.* — [2]) Faraday, Exp. Res. Ser. V, §. 476. 1833.* — [3]) Schrader, Schweigg. Journ. Bd. XXXIII, S. 22, 1821.* — [4]) Buff, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XC, S. 270. 1854.* — [5]) Becquerel, C. R. T. XXXVIII, p. 905. 1854.*

Glase gefüllten Tiegel einen Kupfer- und Eisenstab einsenken u. dgl. i
In Folge der Zersetzung des Glases durch die entstehenden Ströme bild
sich bald eine „Polarisation" desselben, welche den ursprünglichen Str
auf Null reducirt. Durch Aufschichten einer Säule von verschieden
Metallplatten und Glas, z. B. vergoldeten Messing-, Zinkplatten und Gl
scheiben und Erhitzen derselben über einer Argand'schen Lampe ka
man ziemlich kräftige Ladungen eines Condensators erhalten. Der v
Becquerel für diese Ströme angewandte Name „pyroelektrisch
Strom" erscheint uns nicht geeignet, da man mit dem Namen der Py
elektricität die beim Erwärmen gewisser Krystalle auftretende Elekt
cität bezeichnet.

41 Senkt man in einen länglichen Trog AB (Fig. 12) von Glas od
Porzellan, der mit einer beliebigen Flüssigkeit, z. B. schwefelsäurehal
gem Wasser gefüllt ist, zwei Platten Z,
von verschiedenem Metall, z. B. von Zi
und Kupfer, und verbindet sie mit den End
des Galvanometers, so ist der anfänglic
Ausschlag seiner Magnetnadel, ehe chem
sche Veränderungen die Stärke der elekt
schen Erregung geändert haben, ein Ma
für die Summe der elektromotorischen Krä
im Schliessungskreise.

Fig. 12.



Senkt man vor dem Schliessen des Kr
ses durch das Galvanometer in die Flüssigkeit zwischen die Zink- u
Kupferplatte eine dritte dünne Platte P von einem beliebigen ander
Metalle, z. B. Platin, so erhält man beim Schliessen genau denselben a
fänglichen Ausschlag am Galvanometer.

An die Stelle der elektromotorischen Kraft vom Zink und Kupfer
der Flüssigkeit ist nun aber die Summe der elektromotorischen Kräfte v
Zink und Platin und Platin und Kupfer getreten. Da der Weg der El
tricitäten durch die Einschiebung der Platinplatte nicht merklich ge
dert ist, so können wir aus der Gleichheit der Angaben des Galvanom
ters in beiden Fällen schliessen, dass die elektromotorische Kraft v
Zink und Kupfer in der Flüssigkeit gleich ist der von Zink und Pla
plus der von Platin und Kupfer in derselben. Es entspräche dies der v
Volta aufgestellten Theorie der Elektricitätserregung zwischen den M
tallen für sich. Man spricht das Resultat, welches für alle beliebig
Flüssigkeiten und Metalle gilt, aus, indem man sagt:

Die Metalle folgen bei ihrer elektromotorischen Erregu
mit Flüssigkeiten dem Gesetz der Spannungsreihe. Man b
zeichnet dieses Gesetz auch mit dem Namen des elektromotorisch
Gesetzes.

Wir werden für dasselbe noch später experimentelle Beweise b
bringen, wie sie namentlich von Poggendorff gegeben sind.

Schreibt man indess die Summe der in beiden Fällen im Schliessungskreise auftretenden elektromotorischen Kräfte vollständig in einer Formel, so ist dieselbe im ersten Falle, ohne die Einschaltung der Platinplatte:

Zk | Aq + Aq | Cu + Cu | Zk . . . . I.

im anderen:

Zk | Aq + Aq | Pt + Pt | Aq + Aq | Cu + Cu | Zk . II.

Das Zeichen Aq bezeichnet hier die Flüssigkeit, z. B. Wasser.

Da nun offenbar die beiden elektrischen Scheidungskräfte Aq|Pt und Pt | Aq zu beiden Seiten der eingesenkten Platinplatte die gleichen Elektricitäten gerade nach entgegengesetzten Seiten hin vertheilen, so können dieselben zusammen zur Verstärkung oder Schwächung des gesammten Stromes der Elektricität im Schliessungskreise nichts beitragen; sie heben sich vollständig auf, so dass wir in der Formel II. statt Pt | Aq auch − Aq | Pt setzen könnten. Sie ist dann unmittelbar mit der Formel I. identisch. Die Richtigkeit des durch das Experiment gefundenen Resultates folgt also direct. Es würde dasselbe einen Beweis dafür liefern, dass die in einem geschlossenen Kreise von Metallen und einer Flüssigkeit auftretende elektrische Scheidungskraft auch wirklich die algebraische Summe der einzelnen an den Berührungsstellen der heterogenen Körper auftretenden Kräfte ist, und sich dieselben gegenseitig nicht stören.

42 Sind die elektromotorischen Kräfte E_{ac}, E_{bc}, einer Reihe von Metallen a, b bestimmt, wenn sie gleichzeitig mit einem Metall c in eine Flüssigkeit f getaucht und mit diesem durch eine metallische Schliessung verbunden sind, so ist dadurch bekannt:

$$E_{ac} = c \mid a + a \mid f + f \mid c$$
$$E_{bc} = c \mid b + b \mid f + f \mid c$$

Subtrahirt man beide Gleichungen von einander, so erhält man:

$$c \mid a - c \mid b + a \mid f - b \mid f = E_{ac} - E_{bc}.$$

Wenn wir den elektromotorischen Kräften ein Vorzeichen beilegen, welches die Elektricität angiebt, die der erste der einander berührenden Körper erhält, so ist $c \mid b = - b \mid c$, und $b \mid f = - f \mid b$. So schreibt sich die Gleichung:

$$b \mid c + c \mid a + a \mid f + f \mid b = E_{ac} - E_{bc}.$$

Nach dem Volta'schen Spannungsgesetz ist aber

$$b \mid c + c \mid a = b \mid a$$

also lautet die Gleichung:

$$b \mid a + a \mid f + f \mid b = E_{ac} - E_{bc} = E_{ab}.$$

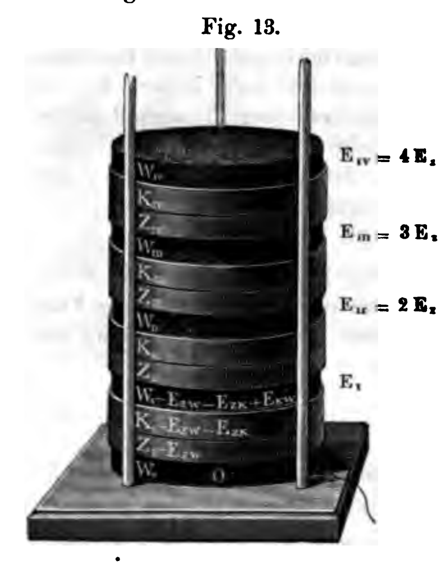
Dieser Werth E_{ab} ist aber die elektromotorische Kraft beim Eintauchen der Metalle a und b in die Lösung f.

Hat man also die elektromotorischen Kräfte E_{ac}, E_{b} verschiedener Metalle, a, b....., gegen ein anderes, c, i Flüssigkeit f bestimmt, so erhält man die elektromot Kraft E_{ab} zweier dieser Metalle in derselben Flüssigkei man ihre elektromotorischen Kräfte gegen das Metal einander subtrahirt.

43 Wir legen jetzt zwischen drei verticale Glasstäbe, welche a Brett aufgestellt sind (Fig. 12), eine mit Wasser befeuchtete, Erdboden durch einen feuchten Faden verbundene Tuchscheibe diese eine Zinkplatte Z_{I}, darauf eine Kupferplatte K_{I}, dann wie Tuchscheibe W_{I}, eine Zinkplatte Z_{II}, eine Kupferplatte K_{II} u. s.

Es sei das Potential der freien Elektricitäten in der untere scheibe gleich Null. Sind nun die elektromotorischen Kräfte Zink und Wasser, Kupfer u Kupfer und Wasser resp. — E_{ZK}, — E_{KW}, wo die Vo die elektrische Ladung de genannten Körpers angeben, das Potential der frei über d fläche der Platten verbreitet tricitäten auf das Innere der Tuchscheibe:

Fig. 13.



$$E_{I} = - E_{ZW} - E_{ZK} +$$

Häuft man auf die Sch noch einmal eine Zink-, Kup Tuchscheibe, so addiren s zwischen diesen stattfinden regungen zu den ersten, Potential der Elektricität Tuchscheibe W_{II} und (durch l auch auf den auf ihr liegend ten ist:

$$E_{II} = 2\ E_{I}.$$

Bei Uebereinanderlagerung von n oder $2n$ Reihefolgen d Scheiben hat die Tuchscheibe W_{n} das Potential:

$$E_{n} = n\ E_{I},$$

die Tuchscheibe W_{2n} das Potential:

$$E_{2n} = 2\,n\ E_{I}.$$

Da hier jedesmal die negative Erregung des Zinks Z_{n} du Wasser W_{n-1}, und des Kupfers K_{n} durch das Zink Z_{n} grösser die positive Erregung des Wassers W_{n} durch das Kupfer K_{n}, so Ladungen E_{I}, E_{n}, E_{2n} stets negativ.

In einer solchen an dem einen Ende abgeleiteten Säule nimmt also das Potential der freien Elektricität am nicht abgeleiteten Ende mit der Anzahl der Elemente proportional zu, und die Differenz der Potentiale an den beiden Enden der Säule ist die n fache, wie die Differenz an den beiden Endplatten eines Elementes derselben.

In einem ähnlichen Verhältniss nimmt die Dichtigkeit der freien Elektricität auf der Oberfläche der einzelnen Elemente von dem unteren Element der Säule an zu. Wäre die Säule aus sehr vielen gleichen Elementen aufgebaut, so würde, abgesehen von dem Ende der Säule, die Zunahme der Dichtigkeit nahezu dem Gesetz der geraden Linie entsprechen, denn dann wäre die Dichtigkeit von jedem, dem Ende nicht zu nahe liegenden Element als Anfangspunkt aus nach demselben Verhältniss nach beiden Seiten hin vertheilt, nur dass die Dichtigkeiten alle in demselben Maasse grösser oder kleiner wären, als man von dem unteren Endpunkt der Säule aufstiege. In demselben Maasse würden dann auch die Potentiale steigen, wie es die Theorie verlangt. Bei Säulen aus verschiedenen Elementenzahlen wird endlich die Dichtigkeit der freien Elektricität an dem isolirten Ende nahezu der Zahl der Elemente proportional sein.

Man kann dieses Ergebniss durch das Experiment prüfen.

Zu diesem Ende giebt man z. B. der 10ten, 20sten u. s. w. Kupferplatte der unterhalb mit der Erde verbundenen Säule einen kleinen seitlichen Fortsatz, an den man die Kugel eines Elektroskops anlegt. Auch schon ohne condensirende Vorrichtung erhält man einen Ausschlag der Goldblättchen, der mit der Anzahl der unter der abgeleiteten Platte befindlichen Elemente wächst.

Man kann auch an die einzelnen Platten ein an einen Glasstab befestigtes Metallknöpfchen legen und an einem Elektroskop die auf dasselbe übergegangenen Quantitäten Elektricität prüfen. Man erhält so dasselbe Resultat.

Eine auf die beschriebene Art aufgebaute Säule von galvanischen Elementen bezeichnet man nach ihrem Entdecker Volta mit dem Namen der Volta'schen Säule[1]) und nennt ihre Enden ihre Pole.

Eigentlich ladet sich die ganze Säule bei Ableitung ihres einen Pols mit der Elektricität der Erde, welche der gerade herrschenden (positiven) Luftelektricität entgegengesetzt ist. Leitet man daher eine Säule abwechselnd an dem positiven und negativen Pol ab, so erscheint meist im ersten Fall der unabgeleitete negative Pol stärker geladen als der positive Pol bei Ableitung des negativen[2]).

Wären die Platten in umgekehrter Reihefolge geschichtet worden, also auf die feuchte Scheibe W^0 erst eine Kupferscheibe K', auf diese die Zinkscheibe Z', dann die Tuchscheibe W'', die Kupferscheibe K'' u. s. w., so wären die Potentiale der Elektricität auf den feuchten Scheiben:

---

[1]) Volta, Phil. Trans. 1800. p. 402.* — Gilb. Ann. Bd. VI. S. 340.* — Ann. de Chim. T. XL. p. 225.* — Gilb. Ann. Bd. X. S. 389, 421. 1802.* — [2]) Dellmann Pollichia 20. 21. 1863. S. 43—52. Phys. Jahresber. 1863. S. 391.*

auf W^{I} $E^{I} = - E_{KW} + E_{ZK} + E_{ZW}$
„ W^{n} $E^{n} = n E^{I}$
„ W^{2n} $E^{2n} = 2 n E^{I}$.

Dieses Potential ist dasselbe, wie bei dem früheren Aufbau der Säule von n Elementen, nur ist die Elektricität die entgegengesetzte, positive.

Wir legen jetzt zwei entgegengesetzt gebaute Säulen von je n Plattenpaaren mit ihren abgeleiteten Tuchscheiben W_0 und W^0 in einem isolirten Stativ zusammen, indem wir z. B. das Brett, welches zum Aufbau der Säule dient, erst mit einer lackirten Glasplatte bedecken. Es kann sich hierdurch die Elektricitätsvertheilung in beiden Säulen nicht ändern; ebenso wenig, wenn man die Ableitung der jetzt vereinten feuchten Scheiben W_0 und W^0 aufhebt. Die jetzt aus $2n$ Elementen bestehende Säule hat an ihrem unteren Ende das Potential $- nE$, an ihrem oberen das Potential $+ nE$.

Dasselbe Resultat hätten wir erhalten, wenn wir direct an eine isolirte Tuchscheibe W_0^0 beiderseits eine Zink- und eine Kupferplatte gelegt hätten u. s. f., und nun die durch die elektromotorischen Kräfte an jeder Berührungsstelle erregten, gleichen aber entgegengesetzten, und sich nach allen, zu beiden Seiten der Berührungsstelle liegenden Leitern verbreitenden Elektricitäten addirt hätten.

Das Potential an den Polen einer isolirten Säule ist also nur die Hälfte von dem Potential an dem isolirten Pole einer am anderen Ende abgeleiteten, aus gleich viel Elementen bestehenden Säule. Die Differenz der Potentiale an beiden Polen der beiden Säulen ist aber in beiden Fällen dieselbe ($\pm nE$ und $2nE$).

In einem ähnlichen Verhältniss stehen auch die Dichtigkeiten der Elektricitäten an den Enden der isolirten und einerseits abgeleiteten Säule. Verbindet man gleichzeitig die beiden Pole einer isolirten Säule mit den Knöpfen zweier gleichen Goldblatt-Elektroskope, so zeigen beide einen gleichen, aber von entgegengesetzten Elektricitäten herrührenden Ausschlag, wie man durch Annähern einer geriebenen Siegellackstange an die Elektroskope zeigen kann.

Leitet man jetzt das eine Ende der Säule durch Berühren mit dem Finger ab, so fallen die Goldblättchen des daselbst befindlichen Elektroskopes zusammen, und die Goldblättchen des Elektroskopes am anderen Pole der Säule nehmen nahezu die doppelte Divergenz an.

44 Bringt man an den einen Pol b einer Säule einen Condensator, so kann derselbe nur Elektricität aufnehmen, indem eine gleiche Quantität entgegengesetzter Elektricität in der Säule frei wird. Wäre der Pol b völlig abgeleitet, so würde die Säule höchstens so viel Elektricität aufnehmen können, dass der isolirte zweite Pol a sich bis zu einer doppelt so grossen Dichtigkeit ladet, als vor der Ableitung. Bis zur Erreichung dieser Grenze hin könnte also allerhöchstens bei Anwendung eines Con-

densators, der doch nur eine unvollkommene Ableitung des Poles *b* bildet, die Ladung des isolirten Poles *a* steigen. — Leitet man aber den Pol *a* völlig ab, während der Condensator mit dem Pole *b* verbunden ist, so ladet sich derselbe mit einer Elektricitätsmenge, dass zuletzt das Potential der Elektricität am Pol *b* dasselbe ist, wie vor der Verbindung mit dem Condensator, indem dann durch den anderen Pol eine gleiche Menge entgegengesetzter Elektricität in den Boden entweicht. In diesem Fall würde also durch den Condensator dem Pol *b* der Säule eine weit grössere Quantität Elektricität entzogen werden können, als wenn der Pol *a* isolirt ist [1]). — Wird ein Element einer Säule zur völligen Entladung abgeleitet, so verhalten sich die Theile der Säule zu beiden Seiten desselben wie zwei getrennte, am einen Ende vollständig abgeleitete Säulen. Jäger [2]) hat über diese Verhältnisse viele Versuche angestellt, deren Resultate mit der theoretischen Betrachtung übereinstimmen.

Wollten wir die beiderseits isolirte Säule an ihren beiden Polen nicht mit einem feuchten Leiter schliessen, so hätten wir der früheren Reihefolge gemäss auf die obere negative Tuchscheibe noch eine Zinkplatte, unter die untere positive Tuchscheibe eine Kupferplatte zu legen. Es addiren sich dann die elektromotorischen Kräfte dieser beiden Platten mit dem feuchten Leiter zu den übrigen. Verbindet man also diese beiden Endscheiben der Säule von Zink und Kupfer mittelst eines Drathes, so bilden dieselben bei ihrem Contact mit der Flüssigkeit noch ein $2n + 1$tes Element der Säule, welches seine Wirkung zu dem der anderen Elemente addirt. Durch den Verbindungsdrath circulirt dann ein Strom positiver Elektricität von der Kupfer- zur Zinkplatte, vom positiven (Kupfer) zum negativen (Zink) Pol der Säule, der sich nach Ausgleichung der entgegengesetzten Elektricitäten durch die elektromotorischen Kräfte in der Säule sogleich wieder erneuern muss. — Wie in einem einzelnen Element entsteht daher auch ein dem Strom im Leitungsdrath gleicher Strom positiver Elektricität in der Säule von ihrem Zinkende zum Kupferende. 45

Um die für die Stromesarbeit thätige elektromotorische Kraft der Säule zu erhalten, würde in den Formeln des §. 43 nur das Glied E_{ZK} fortfallen; in den sonstigen Betrachtungen und Resultaten wäre aber nichts geändert.

In früheren Zeiten, als man im Contact der Metalle die einzige, oder wenigstens die vorzüglichste Quelle der Elektricität suchte, und die Flüssigkeiten mehr als Leiter, denn als Elektromotoren betrachtete, baute man die Säulen stets in folgender Ordnung auf:

$$\text{Zink}_{\text{I}},\ \text{Kupfer}_{\text{I}},\ \text{feuchter Leiter}_{\text{I}},\ \text{Zink}_{\text{II}},\ \text{Kupfer}_{\text{II}},$$
$$\ldots\ldots\ \text{feuchter Leiter}_{n-1},\ \text{Zink}_{n},\ \text{Kupfer}_{n}.$$

---

[1]) Ueber die Ladung, welche die Endplatten einer Säule mit oder ohne Verbindung und mit einem Condensator annehmen, hat Fechner eine Berechnung angestellt (Pogg. Ann. Bd. XLIV, S. 44. 1828.* — [2]) Jäger, Gilb. Ann. Bd. XIII, S. 401. 1803.*

Hiernach würde an die Endplatten der von uns beschriebenen Säule noch je eine Platte vom heterogenen Metall gelegt sein, und entgegengesetzt unseren Feststellungen das Zinkende der Säule der positive, das Kupferende der negative Pol sein.

Verbindet man in einer der Art gebauten Säule das Zinkende mit dem Kupferende durch einen Drath, so hätte man an den Enden der Säule und in ihrer Schliessung folgende Metallreihe:

$$\text{Zink}_{\text{n}}, \text{Kupfer}_{\text{n}}, \text{Drath}, \text{Zink}_{\text{I}}, \text{Kupfer}_{\text{I}}.$$

Da aber die Endglieder dieser Reihe Zink_{n} und Kupfer_{I} sich mit Elektricitäten von derselben Spannung laden, mögen sie nun einander direct oder durch Zwischenschaltung anderer Metalle sich berühren, so sind entschieden die Endplatten Zink_{I} und Kupfer_{n} vollständig überflüssig. Es ist in früheren Zeiten durch diese doppelte Anordnung der Säule und dadurch bewirkte verschiedenartige Bezeichnung ihrer Pole viele Verwirrung entstanden [1]).

Bei der Untersuchung der Elektricität der Pole der aufgebauten Säule vermittelst eines mit denselben verbundenen Elektroskops beobachet man nur die frei an den Polen sich verbreitenden Elektricitäten, nicht aber die an den Berührungsstellen der einzelnen Platten der Säule verdichteten und gebundenen Elektricitätsmengen. Dass letztere viel bedeutender sind, als erstere, zeigt folgender Versuch von Fechner.

Legt [2]) man auf die oberste Zinkplatte Z einer nach der älteren Art aufgebauten Säule von 20 bis 50 Plattenpaaren Kupfer-Zink-Flüssigkeit, eine isolirte Kupferscheibe K flach auf, hebt sie ab und untersucht ihre Elektricität am Elektroskop, so erweist sie sich als negativ, während sie doch, wenn sie nur durch Leitung die Elektricität des Poles der Säule angenommen hätte, positiv gewesen wäre. Bei der Trennung der Kupferplatte K von der Zinkplatte Z ist aber in ersterer die durch den Contact beider Scheiben an der Berührungsfläche verdichtete negative Elektricität frei geworden, deren Quantität mithin bedeutender ist, als die frei über die Polfläche der Säule verbreitete positive Elektricität.

Hatte man die Zinkplatte Z nur mit einer kleineren Stelle der Kupferplatte K berührt, so war die Menge jener verdichteten Elektricität geringer, und die Kupferplatte konnte die positive Elektricität des Poles annehmen, wenn die freie positive Elektricität desselben die an der Berührungsstelle gebundene negative der Kupferplatte überwog. Wurde die berührende Fläche so klein gemacht, dass keine Elektricität wahrnehmbar war, so konnte daraus berechnet werden, dass die Dichtigkeit der an der Contactstelle des Zinks und Kupfers condensirten Elektricitätsmenge so gross ist wie die des isolirten Poles einer am anderen Pol abgeleiteten Säule von 689 (700) Plattenpaaren.

---

[1]) Ritter, Gilb. Ann. Bd. IX, S. 212. 1801* u. Andere. — [2]) Fechner, Lehrb., S. 48*; Pogg. Ann. Bd. XLI, S. 236. 1837*.

Auch dieses Resultat spricht gegen die schon §. 6 besprochene Anhme, dass die Elektricitäten beim Contact von der Berührungsstelle tgetrieben werden.

46 Mittelst der Volta'schen Säule lässt sich die völlige Identität der rch Contact erregten Elektricität und der Reibungselektricität nachisen.

Ein durch geriebenes Glas oder Harz mit positiver oder negativer lektricität geladenes Elektroskop wird durch Berühren mit dem negaven und positiven Pol einer am anderen Pol abgeleiteten Säule entlaen. — Ein mit dem einen Pol der Säule verbundenes, in einer Glasglocke hängendes Goldblatt *g* (Fig. 14) wird von einem mit dem anderen Pol der Säule verbundenen Drath *d* angezogen, wie durch einen entgegengesetzt elektrisirten Körper; aber abgestossen, wenn der Drath mit dem gleichnamigen Pol einer zweiten Säule verbunden wird u. s. f. [1]).

Fig. 14.



Auch eine Leydner Flasche oder einen Condensator kann man mittelst der Volta'schen Säule laden, wenn man ihre beiden Belegungen mit den von den Polen kommenden Drähten verbindet. Kehrt man die Verbindungen mit den Polen der Säule um, so ändert sich augenblicklich die Ladung der Flasche.

Die Versuche gelingen auch, wenn man den einen Pol der Säule nd die eine Belegung ableitet, und nur den anderen Pol der Säule zur adung der anderen isolirten Belegung der Flasche oder des Condensators nutzt.

Ebenso kann man Lichtenberg'sche Figuren darstellen, wenn man ırch die Säule einen Condensator ladet, und die Elektricität der einen ler anderen Platte desselben durch einen mit ihr verbundenen Metallopf auf einen mit Lycopodium bestreuten Elektrophor leitet. Die Gealt der Figuren entspricht der Elektricität des Poles, der mit der Consatorplatte verbunden war [2]).

47 Man hat an den Volta'schen Säulen verschiedene Abändeıngen und Verbesserungen angebracht. Man hat durch Schrauben e Säule zusammengepresst [3]) und die heterogenen Metallplatten zusamengelöthet [4]), oder die Kupferplatten auf einer Seite verzinkt [5]), um stets

---

[1]) Ritter, Gilb. Ann. Bd. VIII, S. 385, 1801.* — [2]) Cruickshank, Nichols. urn. Bd. IV, S. 241; Gilb. Ann. Bd. VII, S. 195, 1801*; Bourguet, Gilb. Ann. . VII, S. 493, 1801*; Böckmann, Gilb. Ann. Bd. VIII, S. 150, 1801*; — Volta, lb. Ann. Bd. XIII, S. 257, 1803*; Ritter, ibid. S. 268* u. Andere. — [3]) Schiming u. Gilbert, Gilb. Ann. Bd. VII, S. 157, 1801*. — [4]) Sternberg, Gilb. Ann. l. XI, S. 132, 1802*. — [5]) Brugnatelli, Annali di Chimica T. XX, p. 143.

die innige Berührung zwischen den beiden Metallen herzustellen. Um das Ablaufen der Flüssigkeit über den Rand der Metallplatten zu vermeiden, welches eine Ausgleichung der Elektricität in den einzelnen Theilen der Säule selbst zur Folge hat, gab man den Scheiben aus dem einen Metall einen erhabenen Rand und legte die anderen Scheiben hinein, oder man baute die Säule horizontal auf zwei Glasstäben auf, welche zwischen zwei Brettern in horizontaler Lage befestigt werden [1]). In dieser Anordnung läuft aber die Flüssigkeit zu schnell ab.

Häufig geben die Säulen, wenn die feuchten Scheiben in ihnen allmälig trocknen, stärkere Elektricitätsanhäufung an den Polen, als kurz nach ihrer Aufschichtung. Dies kommt hauptsächlich von dem Verdunsten der über die Ränder der Metallplatten gelaufenen Flüssigkeitsschichten.

Man baute solche Säulen in grossem Maassstabe, bis zur Anwendung von 2000 Kupfer-Zinkplatten auf.

Statt der nach dem Vorgang Ritters [2]) jetzt allgemein angewandten Kupferplatten benutzte man früher die kostbareren Metalle Silber [3]), Gold [4]), (Münzen), und auch Zinnfolie [5]). Später baute man Säulen auf einerseits aus Zinkplatten und anderseits Platten aus $^2/_3$ Blei und $^1/_3$ Antimon [6]), aus Messing, Wasserblei [7]), oder Holzkohle [8]); oder man bestrich auch wohl die den Kupferplatten zugekehrte Seite der feuchten Pappscheiben mit Graphit [9]). Man baute die Säulen aus Platten von Silber und Wasserblei; Messing und Zinn-Zinklegirungen; aus Scheiben, die aus einem gebrannten Teig von Stärkekleister und Holzkohle geschnitten waren und Legirungen aus gleichen Mengen Zink und Zinn [10]); aus Eisenplatten [11]), die auf einer Seite verzinkt waren u. s. f. Endlich baute man, jedoch ohne Erfolg, Säulen aus Magnetstäben, zwischen deren ungleichnamige Pole man mit Salzwasser getränkte Pappscheiben legte [12]). — Wenn Ritter [13]) hierbei elektrische Erregungen erhielt, so lag dies an Ungleichheiten des Stahles an den zusammengelegten Polen.

Auch die Flüssigkeit in der Säule änderte man vielfach ab. Man wandte verdünnte Salpetersäure und Schwefelsäure, Salmiaklösung, Lösung von Kochsalz an, ohne dass sich die Richtung der elektrischen Vertheilung änderte. Nur die Grösse der Ladung der beiden Endplatten wird hierbei verschieden.

---

[1]) Haldane, Gilb. Ann. Bd. VII, S. 191, 1801*; Parrot, Gilb. Ann. Bd. IX, S. 387, 1801*; spätere Einrichtungen, die im Princip von den älteren nicht abweichen, von Bischoff, Pfaff, Pohl u. A. — [2]) Ritter, Gilb. Ann. Bd. VII, S. 373. 1801.* — [3]) Volta selbst, Nicholson und Cruickshank, Nichols. J, Bd. IV, S. 179, Bd. V, S. 80 u. 239; Gilb. Ann. Bd. IX, S. 353. 1801* u. Andere. — [4]) Erman, Hellvich, Bourguet, Gilb Ann. Bd. VII, S. 485. 1801* — [5]) Haldane, Nichols. Journ. Bd. IV, S. 241; Gilb. Ann. Bd. VII, S. 190. 1801* — [6]) Göttling, Gilb. Ann. Bd. VII, S. 527. 1801*. — [7]) Maréchaux, Gilb. Ann. Bd. X, S. 378. 1802*, Bd. XIV, S. 120. 1803.* — [8]) Curtet, v. Mons Journ. Bd. VII, S. 617. — [9]) Munke, Pogg. Ann. Bd. LIII, S. 276. 1841.* — [10]) Hellwig, Scheerer's Journ. d. Chem. Bd. VII, S. 617. 1801*. — [11]) Göttling, Jena. Literaturz. 1805. — [12]) Lüdicke, Gilb. Ann. Bd. IX, S. 375. 1801* u. Andere. — [13]) Ritter, Literatur. Zeitung. 1805. 5. Febr.

Biot[1]) setzte, um dies zu prüfen, auf die oberste Platte seiner vertical aufgebauten Säulen von je 20 gleich grossen Zink-Kupferplattenpaaren und Tuchscheiben, die mit verschiedenen Flüssigkeiten getränkt waren, ein kleines mit Quecksilber gefülltes eisernes Gefäss, und verband dies durch einen an einem isolirten Griff befindlichen Drath mit der oberen Platte eines fest aufgestellten Condensators, dessen untere Platte abgeleitet war. Nach Entfernung des Drathes wurde die obere Condensatorplatte abgehoben, ihre Elektricität an die isolirte Metallkugel einer Coulomb'schen Drehwage übertragen, und die Ladung durch den Drehungswinkel gemessen, um den der bewegliche Hebelarm der Wage hierbei auswich. Als Biot die Tuchscheiben mit Soda, Wasser, Alaunlösung tränkte, erhielt er die Ausschläge 70°, 77°, 81½°, mit reinem Wasser und Kleister 75,4 und 56,4°. — Nahe gleiche Ausschläge gaben Säulen mit concentrirter Lösung von Salpeter, salpetersaurem Zink, Soda, Pottasche oder mit Wasser, Lösung von Kochsalz, Salmiak, chlorsaurem Kali. Diese Gleichheit ist dadurch bedingt, dass in allen hier gebrauchten Combinationen die Summen der elektromotorischen Kräfte nicht sehr verschieden sind.

In einzelnen Fällen, wenn man z. B. statt jener Lösungen eine Lösung von Schwefelkalium zwischen Kupfer- und Eisenplatten anwendet, erhält die Säule eine gerade entgegengesetzte Polarität. Bei der Verbindung ihrer Endplatten durch einen Draht ist auch die Richtung des im Leitungsdraht erzeugten galvanischen Stromes verschieden (vergl. §. 39).

Leitet man den einen Pol einer Säule ab, so vergeht je nach der Natur der angewandten Flüssigkeit eine verschiedene, längere oder kürzere Zeit, bis der andere Pol das Maximum seiner Ladung erhalten, oder ein mit dem Pol verbundener Condensator eine gewisse Elektricitätsmenge aufgenommen hat. Im Allgemeinen wächst diese Zeit mit der Abnahme der Leitungsfähigkeit des flüssigen Leiters.

So erhielten Gay-Lussac und Thénard[2]) an einem Elektroskop, welches mit dem Pol einer mit der verhältnissmässig gut leitenden Salpetersäure geschichteten Säule verbunden wurde, bei momentaner Berührung des Poles die Ladung 82, nach 2 Minuten langer Berührung die Ladung 88. Mit der schlechter leitenden Glaubersalzlösung geschichtet, ergab dieselbe Säule in gleichen Zeiten die Ladungen 69 und 84. Hierbei wirkt indess auch die schneller oder langsamer erfolgende Aenderung der Oberfläche der Metallplatten, Lösung der sie bedeckenden Oxydschicht u. s. f. mit. — Der Pol einer aus Kupfer-, Zinkplatten und sehr schlecht leitenden Platten von geschmolzenem Salpeter geschichteten Säule gab bei Versuchen von Biot einem Condensator bei der Berührung während einer Secunde die Ladung 1,4, während zehn Secunden die Ladung 6,6.

---

1) Biot, Ann. de Chim. T. [illegible] — 2) Gay-Lussac u. Thénard [illegible] Lehrbuches S. 142. [illegible]

48 Das langsame Anwachsen der Ladung der Pole einer Säule bis zum Maximum beobachtet man namentlich auch an den sogenannten trockenen Säulen, bei welchen scheinbar jeder feuchte Leiter vermieden ist.

Die erste dieser Säulen ist von Behrens [1]) construirt. Er schichtete 80 Elemente auf einander, bestehend aus Zink, Kupfer, Goldpapier, welches zuvor in Salzwasser getränkt und getrocknet war und mit der vergoldeten Seite das Kupfer bedeckte. Die Pole dieser Säule erwiesen sich sehr stark elektrisch, und die Säule behielt ihre Wirksamkeit über drei Monate, ohne dass die Metallflächen verändert waren.

Andere Säulen combinirte Behrens aus Stanniol, Messing, Goldpapier, Riffault [2]) und Maréchaux [3]) aus Zink, Reissblei oder Messing und Pappe, de Luc [4]) aus Zink, Silber, Schreibpapier; auch aus verzinnten Eisenblechplatten und Goldpapier, wo also die unächte Goldbelegung das Kupfer ersetzt. Zamboni [5]) nahm unächtes Silberpapier, dessen Papierseite mit Honig oder Baumöl bestrichen wurde, in den Braunstein eingerührt war; oder Silberpapier, welches mit einer Lösung von Zinkvitriol getränkt und dann getrocknet wurde und auf der Papierseite mit Braunsteinpulver bestrichen wurde. Er baute solche Säulen von 2- bis 10,000 Elementen. Endlich wandte Jäger [6]) unächtes Gold- und Silberpapier an, welches zweckmässig an der Papierseite zusammengeleimt wird. Man schlägt aus diesem Papier Scheiben und schichtet sie so, dass stets die Silberseite der einen Scheibe auf der Goldseite der anderen ruht. Auch baute er Säulen [7]) aus Scheiben von Leim, Harz, Lackfirniss, Glas, Seide, die auf ihren beiden Seiten mit Schaumgold und Schaumsilber überzogen waren, oder aus einer Reihe Kupfer-Zinkplatten, welche durch eine trockene Firnissschicht von einander getrennt waren, und so gewissermaassen eine Reihe von Condensatoren bildeten. — Jetzt wendet man meist Scheiben von unächtem Gold- und Silberpapier von der Grösse eines Thalers an, die zur Vermeidung des Metallcontacts am Rande von der Papierseite aus ausgeschlagen sind, schichtet etwa 1000 bis 2000 solcher Scheiben in einer wohl gefirnissten Glasröhre auf einander und presst die ganze Säule durch zwei auf die Enden der Glasröhre aufgekittete Metallfassungen fest zusammen. Oder man schichtet die Scheiben auf einer Messingplatte, welche an drei seidenen, gut gefirnissten Schnüren in ein vertical gestelltes Glasrohr hineingehängt ist, und die man mit dem Wachsen der Höhe der aufgeschichteten Säule tiefer in die Glasröhre hinunter lässt. Man bedeckt die Säule nach dem Aufbau mit einer zweiten Messingplatte, die man durch die Schnüre fest gegen die untere Platte zieht. — Die ganze Säule wird bis auf ihre Endplatten mit Schellack überstrichen.

---

[1]) Behrens, Gilb. Ann. Bd. XXIII, S. 1. 1806.* — [2]) Riffault, Ann. de Chim. T. LVII, p. 61; Gilb. Ann. Bd. XXII, S. 313. 1806.* — [3]) Maréchaux, ibid; Gilb. Ann. Bd. XXIII, S. 224. 1806.* — [4]) De Luc, Gilb. Ann. Bd. XLIX, S. 100. 1815.* — [5]) Zamboni, Gilb. Ann. Bd. XLIX, S. 41. 1815.* Gilb. Ann. Bd. LI, S. 182. 1815.* Bd. LX, S. 151. 1819.* — [6]) Jäger, Gilb. Ann. Bd. XLIX, S. 53. 1815.* — [7]) Jäger, Gilb. Ann. ibid. u. Bd. L, S. 214. 1815.*

Da die Silberbelegung des unächten Silberpapieres aus einer Legirung von Zink und Zinn, die Goldbelegung des Goldpapieres aus Kupfer (mit Zink) besteht, so entspricht das Ende einer solchen Säule, dem die Goldseiten des Papieres zugekehrt sind, ihrem positiven Pol, das Ende, dem die Silberseiten sich zuwenden, ihrem negativen Pol.

Bringt man an die Pole einer solchen, etwa 2000paarigen Säule ein Elektroskop, so erhält man einen bedeutenden Ausschlag seiner Goldblättchen, der beim Ableiten des nicht berührten Poles gemäss den früheren Auseinandersetzungen etwa auf das Doppelte wächst. Dabei nimmt auch der Ausschlag proportional mit der Anzahl der Elemente zu. Als z. B. Bohnenberger[1]) 2, 3, 4, 5 gleiche trockne Säulen in gleichem Sinne mit einander verband, das eine Ende der combinirten Säule ableitete, und an das andere ein Strohhalm-Elektrometer legte, so ergab dies die Ausschläge 8°, 12°, 16°, 20°. 49

Man kann auch die an den Polen der trocknen Säulen aufgehäuften Elektricitätsmengen zur Ladung einer Leydner Flasche benutzen, indem man dabei wie bei den gewöhnlichen Volta'schen Säulen verfährt[2]). Bei grösseren Säulen sind diese Elektricitätsmengen so bedeutend, dass die Pole der Säule im Dunkeln beim Annähern von Leitern Funken geben, so z. B. bei der von Jäger gebauten Säule von 4mal 3000 Paaren Gold- und Silberpapier[3]).

Bei den trocknen Säulen dauert es, wie schon früher erwähnt, eine geraume Zeit, bis nach der Entladung eines Poles das an denselben gelegte Elektroskop das Maximum der Ladung zeigt. Je stärker die Papiere der Säule getrocknet werden, desto länger wird diese Zeit (da die Leitungsfähigkeit um so geringer wird). Zuletzt kommt indess der Ausschlag des Elektroskopes auf dieselbe Grösse, wie bei geringerem Trocknen (da doch die Natur des feuchten Leiters im Papier sich beim Trocknen nicht ändert).

Die übrigen Wirkungen der Volta'schen Säule giebt die trockne Säule gleichfalls, indess sind sie nur sehr schwierig nachzuweisen, da wegen der sehr geringen Leitungsfähigkeit des Papieres beim Verbinden der Pole der Säule durch einen Leiter nur ein sehr schwacher Strom entsteht. So konnte Jäger keine chemischen Wirkungen der trocknen Säule erhalten. Als Riess[4]) zwei Platindräthe mit abgestumpften Spitzen, die mit den Polen einer 300paarigen Gold-Silberpapiersäule verbunden waren, auf befeuchtetes Jodkaliumpapier setzte, welches auf eine Glasplatte gelegt war, erhielt er indess an dem mit dem positiven Pol verbundenen Platindrath einen Jodfleck. Eine Säule von 2230 Paaren gab auf Lackmus- und Curcumapapieren, die mit Lösungen von Glaubersalz oder salpe-

---

[1]) Bohnenberger, Gilb. Ann. Bd. LIII, S. 348. 1816.* — [2]) Zamboni, Gilb. Ann. Bd. LI, S. 182. 1815.* — [3]) Jäger, Gilb. Ann. Bd. LI, S. 187. 1815.* — [4]) Riess, Reibungselektricität. §. 610.*

tersaurem Baryt getränkt waren, die der Säure- und Alkaliabscl entsprechenden Röthungen und Bräunungen der Papiere. Bohn ger will sogar mit einer Säule von 1800 Elementen von je sechs Quadrat Wasser zersetzt haben.

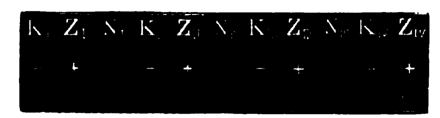
Auch die Magnetnadel kann durch den Strom einer trockne abgelenkt werden. E. du Bois-Reymond [1]) verband die beiden i Pole einer schon 10 Jahre alten Säule von 1800 Paaren Gold- und papier von 13 Linien Durchmesser, welche mit Siegellack bekleidet v den beiden Enden des Drathes eines Multiplicators von 24160 Win Er erhielt einen anfänglichen Ausschlag der in demselben aufgel astatischen Nadel von 10°, eine bleibende Ablenkung derselben vo 4°. Wurde nur das eine Ende der Säule mit dem einen Ende des M catordrahtes verbunden, das andere Ende des letzteren und der Sä Erde abgeleitet, so war die Ablenkung kleiner.

50 Man hat gemeint, bei den trocknen Säulen würde die Elekt vertheilung nur durch den Contact der Metalle, ohne Dazwisch eines feuchten Leiters bewirkt. Namentlich führte Jäger [2]) zur dieser Ansicht seine aus Metallplattenpaaren mit dazwischen lie Lackschichten gebauten Säulen an, bei denen die Lackschichten v mene Nichtleiter sein sollten.

In der That, unter der Voraussetzung der Elektricitätserregun Contact der Metalle könnte wohl eine Anhäufung der entgegenge Elektricitäten an den beiden Polen der Säule stattfinden.

Es seien die Plattenpaare (Fig. 15) aus Kupfer (K) und Zi gebildet, und die zwischen je zwei Plattenpaaren liegende Lackschich N bezeichnet. Dann sich nach der Volt Theorie die Zinkplat ersten Paares Z_I mit ver, die Kupferplatte negativer Elektricität

Fig. 15.



Die positive Elektricität $+ E$ von Z_I würde durch Influenz ein kleinere Elektricitätsmenge $-E_{II}$ in der ihr zugekehrten Kupferpl des zweiten Elementes durch den Nichtleiter N_I hindurch festhalt gegen eine eben so grosse Menge positiver Elektricität $+ E_{II}$ auf die den Nichtleiter N_{II} liegende Seite der Zinkplatte Z_{II} überginge. Influenz würden wiederum die Elektricitäten in dem Paare $Z_{III}K$ theilt, und so würde in absteigender Stärke die Vertheilung der El täten in allen auf einander folgenden Plattenpaaren der Säule statt Lägen an K_IZ_I auf seiner Kupferseite noch Plattenpaare an, so ge

[1]) Riess, Reibungselektricität §. 983,* vergl. auch Peltier, Journ. Chi T. VI, p. 47 und Delezenne, Arch. de l'El. T. V, p. 67.* — [2]) Jäger, Gi Bd. XLIX, S. 49. 1815* u. Bd. LII, S. 81. 1816.*

in ihnen die Vertheilung ebenso, nur im entgegengesetzten Sinne. — Da nun jedes Plattenpaar durch seinen Metallcontact in gleicher Weise die Elektricitäten in der ganzen Säule vertheilte, so würden sich diese Vertheilungen addiren, und an den Enden der Säule die Elektricitäten sich in bedeutender Dichtigkeit anhäufen.

Nach der Entladung der Pole, z. B. durch ein zwischen dieselben gehängtes oscillirendes Pendel, wie bei dem Zamboni'schen Perpetuum mobile, würde die elektromotorische Kraft zwischen den Metallen die elektrische Spannung sogleich wieder herstellen. Man würde auf diese Weise in der Säule eine unendliche Quelle von bewegender Kraft besitzen, ohne dass irgend eine äquivalente Veränderung in derselben vorginge. Schon hiernach ist die Jäger'sche Vorstellung, die derselbe auch auf die Elektricitätserregung in der gewöhnlichen Volta'schen Säule anwenden wollte, durchaus unzulässig. Indess auch directe Versuche widerlegen dieselbe. — Würde die Anhäufung der Elektricitäten an den Polen der Säule nur durch die successive Vertheilung der Elektricitäten von jedem elektromotorischen Metallpaare aus über die anderen Paare hin stattfinden, so müsste die Verdickung der nicht leitenden Schichten die Dichtigkeit der Elektricitäten an den Polen vermindern. Pfaff [1]) fand indess, dass dies durchaus nicht der Fall ist, ja dass bei Unterbrechung der Säule mit 10 bis 30 Blättchen trocknen Papieres die Dichtigkeit ungeändert bleibt.

Auch ergeben übereinstimmend die Versuche von Erman [2]) und Parrot [3]), dass durch Austrocknen eine, z. B. in einer mit Chlorcalcium oder Kalkhydrat gefüllten Flasche aufgestellte Säule nach und nach alle Wirksamkeit verliert, also ein feuchter Leiter zur Erregung der elektromotorischen Thätigkeit der Säule nöthig ist; und Bohnenberger [4]) und namentlich Munk [5]) wiesen nach, dass Firniss- und Lackschichten, wie sie Jäger anwandte, ebenfalls die Elektricität beim Erwärmen leiten.

Wird eine ganz trockne, und dadurch unwirksame Säule in feuchte Luft gebracht, so zeigt sie wieder elektrische Spannungen an den Polen; diese nehmen aber mit der Zeit wieder ab [6]). Die Feuchtigkeit der Luft hat hier einen doppelten Einfluss auf die Thätigkeit der Säule. Einmal dringt sie in die Papierscheiben ein und macht sie elektromotorisch wirksam, so dass die Säule Spannungen zeigen kann; dann aber leitet auch die feuchte Luft beständig die an den Polen aufgehäuften Elektricitäten ab. Hat im Lauf der Zeit die erste Wirkung ihr Maximum erreicht, so vermindert sich in Folge der zweiten die Spannung der Elektricitäten an den Polen. Eine trockne Säule kann daher in feuchter Luft ebenso gut an Kraft zunehmen, wie abnehmen, je nachdem die eine oder die andere dieser Wirkungen überwiegt. Wird eine trockne Säule an einen wärmeren Ort gesetzt, so kann sich ihre Wirkung vermindern, wenn sie

---

[1]) Pfaff, Gilb. Ann. Bd. LII, S. 111. 1816.* — [2]) Erman, Gilb. Ann. Bd. XXV, S. 1. 1807*. — [3]) Parrot, Gilb. Ann. Bd. LV, S. 165. 1817.* — [4]) Bohnenberger, Gilb. Ann. Bd. LIII, S. 356. 1816.* — [5]) Munk, Pogg. Ann. Bd. XLIII, S. 193. 1838.* — [6]) Erman, l. c.

dadurch ausgetrocknet wird, und ebenso vermehren, indem sich mit dem Erwärmen der Feuchtigkeitsgrad der umgebenden, die Elektricitäten an den Polen ableitenden Luftschichten vermindert [1]). Durch Zusammenwirken beider Bedingungen kann es kommen, dass eine trockne Säule beim Erwärmen unveränderte Spannungen zeigt. Ein drittes Moment, welches hier hinzutritt, scheint das zu sein, dass beim Erwärmen die in den Papieren der Säule enthaltenen leitenden Substanzen, wie die Feuchtigkeit, besser leitend werden und vielleicht zum Theil auch stärker elektromotorisch auf die sie berührenden Metalle wirken. Hieraus erklärt sich, weshalb Jäger [2]) beobachtete, dass die Pole einer Säule einem Elektroskop grössere Elektricitätsmengen ertheilten, wenn die Säule im Ofen erwärmt wurde, als vor dem Erwärmen. — Ebenso erklärt sich wohl auch der folgende Versuch. Jäger trocknete in einer mit Chlorcalcium gefüllten, luftdicht verschlossenen Büchse bei gewöhnlicher Temperatur eine aus 1000 wohlgetrockneten Paaren Gold- und Silberpapier gebaute Säule. Er konnte an dem einen, vermittelst eines Fortsatzes aus der Büchse hervorragenden Pol derselben keine Elektricität nachweisen. Als er aber die Säule auf 35 bis 40°C. in einem Ofen erwärmte, zeigte sie an einem Säulenelektroskop, bei 40 bis 45°C. an einem Strohhalm-Elektroskop elektrische Ladung; ja über 55°C. wurde die Elektricität der Säule stärker, als sie vor dem Trocknen gewesen war. Dabei bedarf es indess längerer Zeit, bis die Anhäufung der Elektricitäten sich herstellt. — Da es nicht möglich ist, bei der grossen Anziehungskraft des Papieres gegen die Feuchtigkeit, aus dem Innern der Säule durch das umgebende Chlorcalcium alles hygroskopische Wasser ebenso schnell wie von ihrer Oberfläche zu entfernen, so kann auch in diesem Falle unsere Erklärung Anwendung finden. Ist indess eine Säule durch längeres Erwärmen unwirksam geworden, und überzieht man sie dann dick mit Bernsteinfirniss, so erhält sie beim Abkühlen ihre frühere Wirkung nicht wieder [3]).

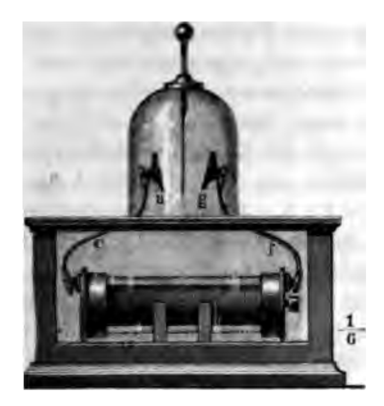
51 Man wendet die trocknen Säulen der beständig an ihren Polen aufgehäuften freien Elektricitäten wegen hauptsächlich zur Construction von Elektroskopen an.

Legt man eine in eine Glasröhre eingeschlossene trockne Säule *S* in einem Kasten (Fig. 16) auf eine isolirte Unterlage, und bringt an den Endplatten der Säule die Dräthe *c* und *f* an, welche oberhalb durch einen mit Glasstäben ausgelegten Schlitz in dem Deckel des Kastens gehen, und dort unter einer Glasglocke in zwei vergoldeten Metallplatten *a* und *g* enden, so laden sich diese mit gleichen Quantitäten entgegengesetzter Elektricität. Wird an einem in den Hals der Glasglocke eingekitteten Metallstab ein Goldblatt zwischen die Metallplatten gehängt, so schlägt es bei Berührung des Metallstabes mit einem elektrisirten

1) Riess, Reibungselektricität, Bd. II, §. 988.* — 2) Jäger, Gilb. Ann. Bd. LXII S. 227. 1819.* — 3) Bohnenberger, Gilb. Ann. Bd. LIII, S. 356. 1816.*

)er nach der Seite derjenigen Metallplatte aus, deren Elektricität der des Goldblättchens entgegengesetzt ist.

Fig. 16.



Auf diese Weise ist die trockne Säule zur Construction eines der empfindlichsten Elektroskope verwendet worden, welches nach dem ersten Vorgange von Behrens, von Bohnenberger wesentlich verbessert, und in der jetzigen Form namentlich von Fechner eingeführt worden ist [1]).

52 Bringt man bei diesem Elektroskop die Polplatten der Säule zu nahe an das Goldblatt, so wird in demselben, wenn es unelektrisch ist, Elek-
ät durch Influenz vertheilt, und zwar von der ihm näher liegenden latte stärker, als von der andern. Dadurch wird das Goldblättchen er ersten Polplatte hingezogen, ladet sich an derselben mit einem l ihrer Elektricität, wird sodann als gleichartig elektrisirter Körper ihr zurückgestossen und geht zu der gegenüberstehenden ungleich- ; elektrisirten Polplatte, um dort seine Elektricität abzugeben und r die entgegengesetzte zu erhalten, wieder abgestossen zu werden u.s.f. Goldblättchen macht in dieser Weise hin- und hergehende Beıngen, die, wenn sonst keine Bewegungshindernisse eintreten, so e fortdauern, als sich die Pole der Säule noch mit entgegengesetzten tricitäten laden. Man hat sich früher vielfach bemüht, diese scheinunendlich lange andauernden Bewegungen nutzbar zu machen, z. B. Construction von Uhren. Namentlich hat Zamboni [2]) zuerst ein solsogenanntes elektrisches Perpetuum mobile construirt. Er stellte Säulen seiner Construction von je 2000 Scheiben Silberpapier und nstein in Glasröhren vertical neben einander, mit den entgegengeen Polen nach unten. Diese Pole wurden metallisch verbunden. Oben ten beide Säulen in Metallknöpfen. Zwischen denselben war auf einem ten Stativ ein um eine horizontale Axe drehbarer nichtleitender Stab ꞉hängt, der oben einen Metallknopf trug, und durch ein Gegengewicht ꞉rticaler Lage erhalten wurde. Dieser Stab schlug dann mit seinem ꞉n Metallknopf abwechselnd gegen den einen und anderen Pol der ꞉n. Alle diese Apparate, welche man vielfach abänderte und zuweilen ꞉ossem Maassstabe ausführte, haben ihrem Zweck nicht entsprochen.

[1]) In Betreff der genaueren Construction des Fechner'schen Elektroskops und der n Anwendungen der trocknen Säule zu Elektroskopen siehe Riess, Reibungsicität §. 14 bis 18*. — [2]) Zamboni, Gilb. Ann. Bd. XLIX, S. 42. 1815.*

Die einzige praktische Anwendung der trocknen Säulen bleibt die in den Elektroskopen.

53 Werden Säulen von verschieden grossen Platten aufgebaut, so müssen die Potentiale an den Polen derselben und, abgesehen von dem Einfluss des Randes der Platten, auch die Dichtigkeiten der Elektricitäten bei sonst gleichen Verhältnissen dieselben sein. Dies fand Biot [1]) an drei mit Alaunlösung geladenen Säulen von je 16 Kupfer- und Zinkplatten bestätigt, deren Oberflächen im Verhältniss von 1 : 3,1 : 153,2 standen. Die Ladungen verhalten sich wie 1,18 : 1 : 1. Dasselbe Resultat erhielt Bohnenberger [2]) an drei trocknen Säulen, deren Gold- und Silberpapierplatten 7 Linien, 3 und 36 Quadratzoll Oberfläche hatten. — Dagegen erneuert sich die an den Polen aufgehäufte Elektricität um so schneller nach dem Ableiten, je grösser die Platten sind. Auch dies fand Bohnenberger an seinen trocknen Säulen. Leitete er den einen Pol ab und verband den anderen mit einer Leydner Flasche, so erhielt dieselbe in gleichen Zeiten Ladungen, welche sich proportional den Flächen der Platten verhielten. — Es ist ferner selbstverständlich, dass die Quantität Elektricität, welche im Ganzen auf den Polen aufgehäuft ist, und die dem Product aus der Oberfläche der Pole mit der daselbst statthabenden Dichtigkeit entspricht, dem Querschnitt der Säulen nahezu proportional sein muss. Man kann, abgesehen von der Elektricitätsanhäufung an den Rändern der Platten, eine Säule vom $n$fachen Querschnitt stets als aus n neben einander gestellten Säulen von einfachem Querschnitt bestehend betrachten, welche alle die gleiche, zusammen also die $n$fache Elektricitätsmenge wie die einfache Säule den gemeinsamen Polen zuführen.

Ferner ist, wie wir schon früher vorläufig erwähnt, das Potential an den Enden der Säule von der Grösse der Contactstelle der Metalle mit dem feuchten Leiter unabhängig, und ähnlich wird sich innerhalb gewisser Grenzen die Dichtigkeit der Elektricität daselbst verhalten. — Als Biot zwei Säulen von gleich grossen Metallplatten baute und zwischen die letzteren befirnisste Pappringe legte, deren verschieden grosse Oeffnungen mit Alaunlösung getränkte Läppchen aufnahmen, so waren die Ladungen des Condensators an den Polen, obgleich die Grösse der Läppchen im Verhältniss von 9 zu 1 stand, fast gleich, nämlich 83,5 und 85. In gleicher Weise ist es nicht von Einfluss auf die Potentiale an den Polen der Säule, welche Gestalt man ihren Metallplatten und flüssigen Leitern giebt.

54 Viele Abänderungen sind mit der Gestalt und Anordnung der Platten der Säulen vorgenommen worden, von denen wir später

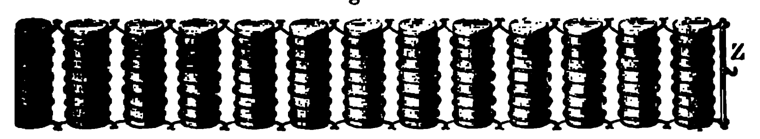
---

[1]) Biot, Ann. de Chim. T. XLVII, S. 5;* Gilb. Ann. Bd. XVIII, S. 149. 1804* (auch Thénard u. Hachette, Journ. de l'école polyt. T. 11, p. 291). — [2]) Bohnenberger, Gilb. Ann. Bd. LIII, S. 349. 1816.*

: (Fig. 17).

Um einzelne Holzstäbchen sind zwei Drathe, ein vergoldeter Kupf.. -
. k und ein etwas dickerer Zinkdrath z, neben einander gewickelt,

Fig. 17.



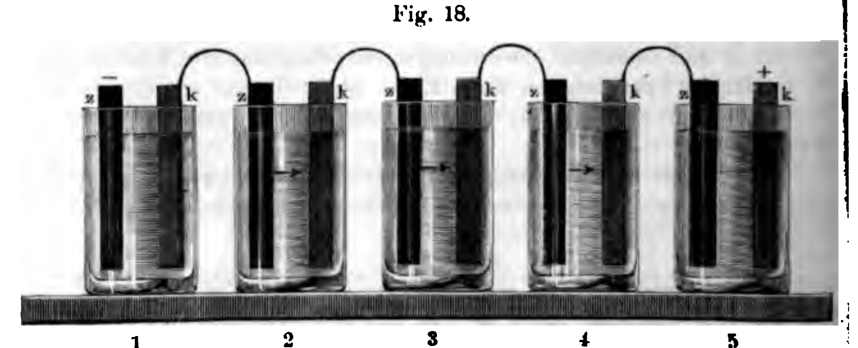
ss sie nirgends einander berühren. Der Kupferdrath endet auf der
, der Zinkdrath auf der anderen Seite des Holzstäbchens in zwei
ldeten Ringen, in welche sich der ungleichnamige Drath des zweiten
hens mit seinen Ringen einhakt. Eine ganze Reihe (z.B. 60 bis 120)
er Elemente ist zusammengekettet, und die Enden der Dräthe des
n und letzten Elementes sind an Metallstäbchen befestigt, welche die
n *Z* und *K* tragen. Diese Kette wird einige Momente in gewöhn-
n Essig getaucht und vermittelst der Haken *Z* und *K* an zwei
ontalen Glasstäben aufgehängt. Die Holzstäbchen saugen genug
: ein, um als feuchte Leiter zwischen den auf sie aufgewundenen
· und Kupferdräthen zu dienen. Die Vergoldung der Ringe hindert
)xydation und erhält stets die Berührungsstellen der heterogenen
lle rein.

Bei Verbindung der Pole dieser Kette mit zwei Elektroskopen erhält
sehr deutliche Ausschläge der Goldblättchen, welche sich bei Ablei-
des einen Poles in dem mit dem andern Pol verbundenen Elektro-
fast auf das Doppelte vermehren; welche mit der Anzahl der Ele-
e der Säule (wenn man dieselbe z. B. mit dem Finger näher oder
r von dem mit dem Elektroskop verbundenen Pole ableitet) wach-

55 **Volta**[1]) ordnete in seiner sogenannten *corona di tazze* die Construction der Säule folgendermaassen an:

Eine Reihe von Gläsern oder Tassen (Fig. 18) wurde neben einander gestellt und mit reinem oder saurem Wasser, Kochsalzlösung

Fig. 18.



u. s. w. gefüllt. In die Gläser wurden ∩-förmige, halb aus Kupfer (*k*), halb aus Zinkblech (*z*) bestehende Metallplatten oder zwei solche, durch einen Drath verbundene Platten von denselben Metallen hineingesenkt, so dass die Kupfer- und Zinkenden der Platten in je zwei benachbarten Gläsern standen. In die letzten Gläser wurden den Enden der Doppelplatten noch einfache Platten aus dem ihnen ungleichen Metall gegenübergestellt. — Diese Endplatten zeigen dieselben Ladungserscheinungen, wie bei den oben beschriebenen Plattensäulen. Bei ihrer Verbindung durch einen Drath entsteht ein galvanischer Strom, der durch den Drath vom Kupfer zum Zink fliesst.

Auch in einer solchen Säule können sich bei gehöriger Anzahl der Elemente die Elektricitäten in grosser Dichtigkeit an den Polen anhäufen. **Gassiot**[2]) construirte z. B. eine Säule von 3520 Elementen, von denen jedes aus einem mit Regenwasser gefüllten Glase bestand, in welchem sich ein Kupfercylinder befand, in dessen Axe ein den Kupfercylinder nicht berührender Zinkstab stand. Der Zinkstab des ersten Glases war mit dem Kupfercylinder des zweiten Glases u. s. w. verbunden. Die Pole dieser Säule brachten die Goldblättchen eines Goldblatt-Elektroskopes schon bei einer Annäherung auf 3 Zoll zur Divergenz. Zwischen Metallansätzen, die auf die Pole gesetzt waren und $^{1}/_{50}$ Zoll von einander abstanden, schlugen 5 Wochen lang continuirlich Funken über.

Eine solche Säule aus weniger Elementen kann man, ganz wie die trockne Säule, zur Construction eines Elektroskopes verwenden, nur sind die Ausschläge des Goldblättchens dann so klein, dass sie mit einem Mikroskop mit Ocularmikrometer abgelesen werden müssen (**Hankel**[3]).

[1]) **Volta**, Nicholson's Journ. Bd. VI, S. 179; Gilb. Ann. Bd. VI, S. 345. 1800.* — [2]) **Gassiot**, Phil. Trans. 1844, Bd. L, S. 39*; Pogg. Ann. Bd. LXV, S. 476. 1865.* — [3]) Die genauere Behandlung der Construction des **Hankel**'schen Elektroskops gehört

sonderem Interesse ist endlich eine von Zamboni[1]) erfundene 56
scheinbar nur einen metallischen Leiter und eine Flüssigkeit
n quadratisches Stanniolblatt von $^1/_2$ Zoll Kante, welches an
in eine sehr feine, 2 bis 3 Zoll lange Spitze ausgeschnitten
mit seiner quadratischen Fläche in ein Uhrglas voll Wasser
der Spitze in ein zweites eben solches Uhrglas. In dieses
ı getrennt von der Spitze das Viereck eines zweiten Blattes
. So wurde eine Säule aus 30 Gläsern aufgebaut. Das Wasser
Glases, in dem sich das quadratische Ende des Stanniols be-
ɜ beim Ableiten des letzten Glases positive, umgekehrt das
welches die Spitze enthielt, bei Ableiten des ersten negative
(Erman [2]) fand die umgekehrte Ladung.) Hatten die
ter an den in die zwei Uhrgläser tauchenden Seiten gleiche
l tauchten sie gleich tief in das Wasser, so zeigte die Säule
nung. — Die Säulen der Art laden sich erst nach einigen
benso wenn man sie einmal entladen hat. — Eine aus Zink-
on gleicher Form aufgebaute Säule zeigte gleiche Polarität
ıle aus Stanniolblättchen. Eine ähnliche Säule aus Silber-
che nach Art eines Tassenapparates gebaut war, zeigte die
etzte Polarität. Kochsalzlösung erzeugte in diesen Säulen
d schnellere Ladung der Pole, aber die Säulen wirkten nur
t (durch die Abscheidung von elektromotorisch thätigen Sub-
den Platten in Folge des galvanisch-chemischen Processes,
ɔgenannte Polarisation). Wie bei anderen Säulen ist das Poten-
Polen von der Oberfläche der Platten unabhängig, mögen sie
ei Erman's Versuchen 1 Quadratzoll oder 29 Quadratzoll
besitzen. Indess blieb die Säule mit den grösseren Platten
(mehrere Wochen) wirksam, während die andere nur einige
ɛ.

und der Elektricitätserregung in diesen Säulen liegt in der
Oberflächenbeschaffenheit der Metallblättchen an ihren breiten
Enden. Es ist aus dem Früheren bekannt, dass z. B. oxydir-
ı negativ gegen reines verhält. Schneidet man daher oxydirte
ən an einem Ende ab und baut dann aus ihnen eine der be-
ähnliche Säule, so erscheint stets der den abgeschnittenen
Blättchen entsprechende Pol derselben positiv. So bilden sich
ichheiten in der Oxydation der auf beiden Seiten ungleich
Blättchen.

ähnlich verhält es sich mit einer Säule von Watkins[3]), die
30 Zinkplatten von 4 Quadratzoll Oberfläche bestand. Diese

vergl. Berichte der math. phys. Classe der Leipz. Ges. 1850. S. 71, und
ıtersuchungen I. Abth. (über atmosphärische Elektricität) in den Abhandl.
chen Ges. der Wissensch. B. V, S. 392*.
oni, Gilb. Ann. Bd. LX, S. 170. 1819.* — [2]) Erman, Gilb. Ann. Bd.
1820*. — [3]) Watkins, Ann. de Chim. et Phys. T. XXXVIII, p. 442*;
l. XIV, S. 386. 1828.*

Platten waren auf der einen Seite glatt polirt, auf der anderen roh, un waren nur durch Luftschichten von 1 bis 2 Millimeter Dicke von einan der getrennt. Die Säule gab deutliche Anzeigen von elektroskopisch Spannung. Es verhält sich in derselben das rohe (oxydirte) Zink elektr negativ gegen das blanke.

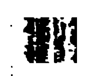
Auf ganz ähnliche Weise findet die Elektricitätserregung in andere von Zamboni gebauten Säulen statt. Er legte nur Scheiben von Silbe (Zink)-Papier auf einander, so jedoch, dass sich die Metallfläche st nach derselben Seite wendete. Bei Ableitung der unteren Seite ergab si die oberste Papierfläche an einem Condensator als positiv, bei einer Sä aus Goldpapier aber negativ. Indess zeigten sich viele Unregelmässi keiten. Erman fand z. B. die Elektricität des Papieres bei Säulen v Zinn, wie von Goldpapier stets negativ. Diese Säulen wirken wegen d ungleich innigen Berührung des Papieres mit den beiderseits dassel berührenden Metallflächen, deren eine unmittelbar auf das Papier fe geklebt, die andere nur angedrückt ist. Es kann durch den verschied nen Feuchtigkeitsgrad des Papieres im Inneren und an der Oberfläc und durch die zum Befestigen des unächten Goldes und Silbers auf d Papier benutzten Klebstoffe eine Ungleichheit der die Belegung beid seitig berührenden Schichten bedingt sein, woraus eine schwache und b verschiedenen Beobachtungen wechselnde Polarität der Säulen hervo geht. — Diese Säulen behalten nur sehr kurze Zeit ihre Wirksamkei

IV. Ströme zwischen Flüssigkeiten.

57 Wie zwischen Metallen und Flüssigkeiten findet auch eine Elektric tätserregung beim Contact zweier Flüssigkeiten statt. Diese ist in voll Reinheit von Nobili[1]) durch eine einfache Vorrichtung beobachtet wo den. Von drei nebeneinander stehenden Gläsern A, B, C werden A und mit Salpeterlösung, B mit Salpetersäure gefüllt. In A und C werde Platinplatten gesenkt, die mit den Enden des Galvanometerdrathes ve bunden sind. Werden jetzt die Flüssigkeiten in A und B und in B u C durch Baumwolle oder Asbestdochte verbunden, welche mit Salpete lösung getränkt sind, so beobachtet man am Galvanometer noch kein galvanischen Strom, da zu beiden Seiten des Salpetersäure haltende Glases B Alles symmetrisch ist. Befestigt man aber an der der Salpete säure in B zugekehrten Seite des Dochtes BC ein Stängelchen kaustisch Kali und taucht dies in die Salpetersäure, so giebt das Galvanomet einen Strom positiver Elektricität an, der vom Kalistängelchen dur seine Berührungsstelle mit der Säure zu letzterer geht.

---

[1]) Nobili, Ann. de Chim. et Phys. T. XXXVIII, p. 239. 1828*; Pogg. Ann. B XIV, S. 169. 1828*.



. die chemischen Einwirkungen des Kalis und der Salpetersäure Salpeterlösung nicht bemerkbar sind, so war man fälschlich ge-
len Hauptsitz der elektromotorischen Kraft an der Berührungs-
on Kali und Salpetersäure zu suchen. Durch diese würde das Kali
, die Salpetersäure positiv elektrisirt werden.

ist aber zu beachten, dass zu den oben angeführten Kräften auch
e elektromotorische Kraft des salpetersauren Kalis, welches sich
Contactstelle des Kalis und der Salpetersäure bildet, gegen diese
letzteren hinzukommt. Bezeichnen wir dasselbe mit (KNO_6), so
nithin nun die Reihe der elektromotorischen Kräfte sein

$$|HNO_6 + HNO_6|(KNO_6) + (KNO_6)|KHO_2 + KHO_2|KNO_6.$$

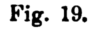
rden später (s. Bestimmung der elektromotorischen Kräfte durch
Müller) nachweisen, dass, wenn diese secundär entstehende Sal-
ung zwischen dem Alkali und der Säure dieselbe Concentration er-
e die Salpeterlösung an den Enden der Flüssigkeitsreihe, kaum
ktromotorische Kraft auftritt, so dass dieselbe jedenfalls nicht
emischen Process der Verbindung der Säure und des Alkalis ihren
ıg verdankt (vergl. §. 59).

ın kann bei diesen Versuchen, ohne das Resultat in qualitativer
ng zu ändern, die Salpetersäure durch Schwefelsäure, die Salpeter-
durch Kochsalzlösung ersetzen, und statt des Kalis festes oder
kohlensaures Natron oder Kali, Chlorbariumlösung oder Ammo-
sigkeit wählen.

rd statt des Stückes festen Aetzkalis eine Lösung von Kali verwendet,
t man, wie Nobili fand, zuweilen einen Strom von entgegen-
ter Richtung. Bei Anwendung von festem und gelöstem Kalk
ich diese Umkehrung regelmässig.

:le ähnliche Versuche sind mit grosser Sorgfalt von Fechner [2])

Zuerst werden die Gläser *a* und *b* durch einen mit derselben Flüssig-keit gefüllten Heber verbunden, bis die im Galvanometer durch die etwai-gen Ungleichheiten der bei den Platinplatten erzeugten Ströme verschwunden waren. Sodann wurde der Heber entfernt, und die Gläser und *A*, *A* und *B*, *B* und durch die Heber 1, 2, 3 ver-bunden, welche an ihren Enden enge capillare Oeff-nungen hatten. Die Heber 1 und 3 enthielten dieselb Lösung wie die Gläser *a* und *b*, in denen stets vor dem Einsetzen d Heber die Lösungen höher standen, als in *A* und *B*, damit durch di Ausgleichung des Druckes nicht die heterogenen Flüssigkeiten aus *A* un *B* an die Platinplatten in *a* und *b* gelangen konnten.


Fig. 19.



Wurde Heber 2 mit einer der Lösungen in *A* oder *B* gefüllt (fü das Resultat ist es gleichgültig, mit welcher von beiden), so entstand ei galvanischer Strom, dessen Stärke und Richtung im Galvanometer beob achtet werden konnte. So ergab sich:

In *a* und *b*:	In *A*:	In *B*:	Strom durch die Flüssigkeiten von
Brunnenwasser.	Salpetersäure (ähnlich auch Chlorwasserstoff-säure und Schwefelsäure).	Kochsalz, Salmiak, Kali, Chlorkalium, Schwefelkalium, kohlensaures Ammoniak, kohlensaures Kali, Zinkvitriol, Eisenvitriol, Kupfervitriol, Salpeter, Glaubersalz.	*B* zu *A*
„	Salpetersäure (oder Chlorwasserstoffsäure).	Schwefelsäure	*A* zu *B*
„	Schwefelsaures Kali.	Kochsalz, Chlorkalium, Salmiak, Salpeter, Zinkvitriol, Kupfervitriol.	*B* zu *A*
„	Schwefelsaures Natron.	Kochsalz, Salmiak, Kupfervitriol.	*B* zu *A*
„	„	Verdünnte Salzsäure . . .	*A* zu *B*
„	Salmiak.	Kochsalz, Chlorkalium . .	*B* zu *A*
„	„	Salpeter, Glaubersalz, schwefelsaures und kohlensaures Kali.	*A* zu *B*

In a und b:	In A:	In B:	Strom durch die Flüssigkeiten von:
Brunnenwasser.	Kupfervitriol.	Kochsalz	B zu A
„	„	Alaun, schwefelsaures Kali, Salzsäure.	A zu B
„	Kochsalz.	Kupfervitriol, Salmiak, Glaubersalz, schwefelsaures Kali, verdünnte Salzsäure, Salpetersäure.	A zu B
Kochsalz.	Glaubersalz.	Salpetersäure, Schwefelleber, Blutlaugensalz, Salpeter, Kupfervitriol.	B zu A
„	„	Kali, Brunnenwasser . .	A zu B
Salpetersäure.	Salpeter.	Brunnenwasser, Glaubersalz, Schwefelsäure mit 8 Volum Wasser, concentrirte Schwefelsäure.	B zu A
„	„	Schwefelleber, Kali, Kochsalz.	A zu B
Salpeter.	Kali.	Brunnenwasser, Glaubersalz.	B zu A
„	„	Salpetersäure	A zu B
„	Kupfervitriol.	Blutlaugensalz, Salpetersäure.	B zu A
„	„	Schwefelleber	A zu B

In den Reihen, wo der Strom von B zu A geht, ist die Reihefolge r Körper im Allgemeinen nach der Abnahme, in den Reihen, wo er n A zu B geht, nach der Zunahme der Stärke des Stromes festgestellt.

Ferner:

In a und b:	In A:	In B:	Strom in den Flüssigkeiten von:
Kochsalz.	Salpetersäure.	Zinkvitriol, Salpeter, Glaubersalz, schwefelsaures Kali, Kali.	A zu B
„	Chlorwasserstoffsäure, Glaubersalz.	Kali	„
„	Kali	Salpeter	„
„	Schwefelleber . . .	Glaubersalz, Zinkvitriol .	„
„	Kupfervitriol . . .	Schwefelleber	„

In *a* und *b*:	In *A*:	In *B*:	Strom in den Flüssigkeiten von:
Salpeter.	Kochsalz	Salpetersäure, Zinkvitriol	*A* zu *B*
„	Salpetersäure ...	Concentrirte und verdünnte Schwefelsäure, Wasser.	„
„	Verdünnte Schwefelsäure	Kali	„
„	Glaubersalz, Brunnenwasser.	Kali	„
„	Kali	Salpetersäure, Schwefelleber, Kochsalz.	„
„	Glaubersalz, Schwefelleber.	Salpetersäure	„
„	Salpetersaures Silberoxyd.	Schwefelleber	„

Wird der Heber zwischen *A* und *B* mit derselben Flüssigkeit gefüllt, welche auch die Gläser *a* und *b* enthalten, so kann selbstverständlich kein Strom entstehen, da die Flüssigkeiten in *A* und *B* beiderseits mit gleichen Flüssigkeiten in Berührung sind.

Bemerkenswerth ist in den vorstehenden Reihen, dass die Richtung des Stromes nicht immer durch den Contact derjenigen Stoffe bedingt ist, welche direct die stärkste chemische Action auf einander ausüben. So geht z. B. der Strom von Kali zur Salpetersäure, wenn beide zwischen Salpeter, umgekehrt, wenn beide zwischen Kochsalz eingeschaltet sind. Allgemeine Resultate ergeben sich indess aus den angeführten Reihen nicht, da man stets die Summe aus drei, oder bei Bildung eines Zwischenproductes zwischen den einander berührenden Stoffen, aus mehreren elektromotorischen Kräften beobachtet.

Die Ströme werden bei diesen Versuchen meist in kurzer Zeit sehr schwach, in Folge der galvanischen Zersetzung der Lösungen in *a* und *b*, wodurch sich auf den Platinplatten entgegengesetzt elektromotorische (polarisirende) Substanzen abscheiden.

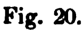
Auch die trocknen Säulen gehören hierher, welche Kämtz[1]) aus Papierscheiben gebaut hat, die abwechselnd mit zwei verschiedenen Substanzen, *A* und *B*, bestrichen waren und die mit ihren Papierseiten zusammengelegt so aufgebaut wurden, dass die mit *A* bekleideten Flächen alle nach der einen, die mit *B* alle nach der entgegengesetzten Seite hin gerichtet waren. In diesen Säulen fand Kämtz z. B. Natron positiv gegen Hammeltalg, Hefe positiv gegen Rohrzucker, Kochsalz, Milchzucker,

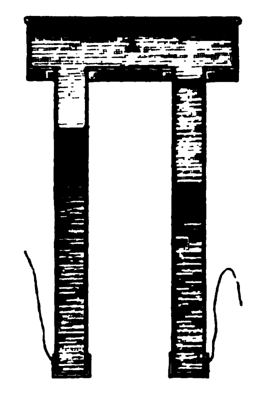
---

[1]) Kämtz, Schwgg. Journ. Bd. LVI, S. 1*; vgl. auch Lagarve, Gilb. Ann. Bd. XIV, S. 230. 1803*.

ummi gegen Salep, Traganth, Bärlappsamen, Eiweiss gegen Gummi und chsenblut, Leinöl gegen Zucker und Wachs u. s w.

58 Wild[1]) hat die elektromotorische Kraft zwischen Flüssigkeiten folgendermaassen beobachtet:


Fig. 20.



In den Boden eines Holzkästchens A (Fig. 20) waren zwei unten durch gleichartige Metallkapseln geschlossene Glasröhren eingesetzt; beide Kapseln waren mit den Enden des Drathes eines Galvanometers mit 20,000 Drathwindungen verbunden; in den Röhren wurden wie in beistehender Figur die Flüssigkeiten über einander geschichtet.

Wurden hierbei die unteren Enden der Röhren mit einer bestimmten Salzlösung, z. B. Kupfervitriollösung gefüllt, und dann in den einen Schenkel eine zweite Salzlösung (z. B. von Zinkvitriol) gegossen, dass sie sich mit jener nicht mischte, endlich aber in den sten eine dritte (z. B. von schwefelsaurer Magnesia) mit derselben Vorcht gefüllt, so ergab die Abwesenheit jedes Stromes, dass die Flüssigiten dem Gesetze der Spannungsreihe gehorchen. Im entgegengesetzten all gehorchen sie demselben nicht.

In dieser Weise folgen der Spannungsreihe:

1) Die neutralen schwefelsauren Salze, welche nach der Formel RSO_4 zusammengesetzt sind, ebenso die Mischungen dieser Salze und verschieden concentrirte Lösungen derselben, mit Ausnahme der schwefelsauren Ammoniaks, da die Combinationen

$$\overrightarrow{CuSO_4\,(1{,}10),\, NH_4SO_4\,(1{,}08),\, KSO_4\,(1{,}07)}$$
$$CuSO_4\,(1{,}10),\, NH_4SO_4\,(1{,}08),\, KSO_4\,(1{,}05)$$

einen Strom durch die Lösungen in der Richtung des Pfeiles geben. (Die Zahlen in Klammern bezeichnen die specifischen Gewichte der Lösungen.) Der Grund liegt wohl nicht allein direct in der Zusammengesetztheit des Radicals Ammoniak, sondern auch darin, dass das Ammoniaksalz mit den Kupfersalzen schon in der Lösung die durch ihre dunkelblaue Färbung erkennbaren chemischen Verbindungen liefert, während die übrigen schwefelsauren Salze untereinander in Lösung indifferent sind, und deshalb keine wesentliche chemische Anziehung und elektromotorische Action gegeneinander ausüben.

2) Die Haloidsalze: Chlorkalium, Bromkalium, Jodkalium, folgen dem Spannungsgesetze wohl aus demselben Grunde.

---

[1]) Wild, Pogg. Ann. Bd. CIII, S. 353. 1858.*

3) Dagegen gehören zur Spannungsreihe der schwefelsauren Salze nicht die schwefelsauren Salze nach der Formel: $2 R\, 3 SO_4$, indem di Combination

$$ZnSO_4\ (1,20),\ KSO_4\ (1,07),\ 2 Al\, 3 SO_4$$

einen Strom giebt.

4) Auch die Säuren gehorchen im Allgemeinen nicht dem Spannungs gesetze, ebenso die Salze mit gleicher Basis, aber ungleicher Säur So ergaben sich bei folgenden Combinationen Ströme:

	⟶	
$ZnSO_4$ (1,20),	HSO_4 (1,05),	$CuSO_4$ (1,10)
$ZnSO_4$ (1,20),	$CuSO_4$ (1,10),	HO
$CuSO_4$ (1,10),	KNO_6 (1,07),	HNO_6 (1,05)
HSO_4 (1,08),	HCl (1,07),	HNO_6 (1,05)
KSO_4 (1,07),	KNO_6 (1,04),	KCl (1,05)
KSO_4 (1,07),	$KClO_6$ (1,02),	$KCrO_4$ (1,04)
KNO_6 (1,07),	$KClO_6$ (1,02),	KJ (1,05).

5) Verschieden concentrirte Lösungen geben gleichfalls verschieden elektromotorische Erregungen. Die elektromotorische Kraft de ersten der soeben aufgezählten Combinationen wird z. B. schwäche wenn die Zinkvitriollösung nur das specif. Gewicht 1,12 hat.

Diese Versuche sind von L. Schmidt[1]) unter Anwendung eines gan ähnlichen Apparates weiter ausgeführt worden. Er fand:

Ausser den schwefelsauren Salzen gehorchen auch die neutralen sal petersauren Salze von Cu, Sr, Na, K, Mg, Co, Pb, Ba, Ca, Ag, Zk, sowi die chlorwasserstoffsauren Salze von Ba, Cu, Ca, Mg, Fe, Na, K, Hg, Zn Sr unter einander dem Gesetze der Spannungsreihe. — Dasselbe Geset gilt auch für unlösliche Salze, als $PbSO_4$, $BaSO_4$, $SrSO_4$, $HgSO_4$, un $PbCl$, $SnCl$.

Zur Untersuchung letzterer Salze wurden zwei Glasröhren mit Me tallstempeln versehen, welche als Elektroden dienten. Auf letztere wurd ein Blatt Fliesspapier gelegt und das gepulverte, mit Wasser zu Bre angerührte Salz hinaufgebracht und angepresst. Die Röhren wurden nu unter Zwischenlegung eines Blattes Fliesspapier mit ihren freien Ende aneinander gebracht, die Pulver durch die mittelst Mikrometerschraube bewegten Stempel gegeneinander gedrückt und der constante Ausschla des mit denselben verbundenen Galvanometers bestimmt. Dann wurde die Röhren getrennt, die Pulver in ihnen zurückgeschoben, und zw andere feuchte Salzpulver auf sie hinaufgebracht; nun werden die Röhre wieder aneinander gelegt und nach dem Zusammenpressen der Ausschla des Galvanometers beobachtet. Salze, die durch Wasser zersetzt wurde

[1]) L. Schmidt in Halle, Pogg. Ann. Bd. CIX, S. 106. 1860*.

len trocken verwendet und auf die Stempelscheiben von Gyps oder 'erchlorid gebracht.

Die Spannungsreihe der Salze versuchte Schmidt in der Weise zu mmen, dass er erst den Apparat von Wild ganz mit einer Salzlösung llte und den durch die Ungleichheit der Elektroden bedingten Ausg des mit denselben verbundenen Galvanometers bestimmte. Dann e die Lösung bis auf eine Höhe von 5^{mm} von den Elektroden ent-; auf die rückbleibende Lösung wurden die zu vergleichenden Salzgen B und C gegossen. Wurden diese direct verbunden, so ent-, wenn sie zu einer Spannungsreihe gehörten, kein Strom. Wurden ber durch eine über sie gegossene Schicht von Säure S verbunden, itstand ein Strom, dessen Richtung und Grösse nach Schmidt die romotorische Kraft zwischen B und C bezeichnen soll. Hiernach n die Salzlösungen alle dieselbe Spannungsreihe wie ihre Metallradibesitzen, deren Reihefolge folgende wäre: Mn, Na, Zn, Sn, Mg, Ca, b, Fe, Cu, Sr, Ba, Ag, Hg und Co.

Indess ist die erhaltene elektromotorische Kraft bei diesen Versuchen: $B + B \mid S + S \mid C + C \mid A$; wenn $A \mid B + B \mid C + C \mid A = 0$, t sie gleich $B \mid S + S \mid C + C \mid B$ und nicht allein $C \mid B$. Je lem nun $B \mid S + S \mid C$ den einen oder anderen Werth hat, und diekann bei Anwendung verschiedener Substanzen S sehr verschieden kann bei gleichbleibendem Werth $C \mid B$ die Stromesrichtung und se verschieden sein. Ebenso wenig würde man z. B. auch die Spansreihe der Metalle für sich bestimmen können, wenn man die Stromesung zwischen ihnen bei ihrer Verbindung durch dieselbe Flüssigkeit tersuchte. Je nach der Natur derselben kann die Spannungsreihe verschieden ausfallen.

59 Einen genaueren Aufschluss über die Grösse der an den einzelnen ictstellen der Flüssigkeiten auftretenden elektromotorischen Kräfte über ihr Verhältniss zu der Erregung der Flüssigkeiten bei der irung mit Metallen kann man nur durch elektroskopische Versuche ten, wie sie von Kohlrausch [1]) angestellt worden sind.

Eine Glasplatte wurde durch Seidenschnüre, die an ihrem Rande tigt waren, horizontal schwebend erhalten. Auf ihre Unterseite war nit Kalilauge befeuchtetes Löschblatt geklebt. Eine zweite an Seidenıren horizontal hängende Glasplatte war oben mit einem mit Salpeterbefeuchteten Löschblatt beklebt und konnte auf die untere Platte, ler sie durch drei Lackpunkte getrennt erhalten wurde, durch geeig-Vorrichtungen herabgelassen werden. Die Löschblätter wurden nun ı Bindfäden oder Dräthe verbunden, die in einen isolirten Kork einımmt waren. Nach dem Abheben der beiden Glasplatten von einan-

1) Kohlrausch, Pogg. Ann. Bd. LXXIX, S. 200. 1850*.

der wurde die Ladung der oberen an einem Dellmann'schen Elekt
meter geprüft.

Man erhielt folgende Ladungen der Salpetersäure:

Verbindung durch	Ladung der Salpetersä
Faden mit Wasser getränkt	0
„ „ Kalilauge getränkt	+ 0,78
„ „ Wasser, am Ende zur Salpetersäure mit Kalilauge getränkt . . .	+ 0,78
Platindrath	— 3,17
Kupferdrath	— 2,4
Zinkdrath	— 2,0

Es ist ersichtlich, dass in den vorliegenden speciellen Fällen
Contactwirkung der Metalle mit den Flüssigkeiten viel bedeutender
als die der letztern untereinander.

60 Die Ströme, welche Wüllner[1]) bei der Lösung von Salzen erh
schliessen sich den hier betrachteten unmittelbar an. Wüllner se
auf eine Kupferplatte drei $^1/_2$ Zoll hohe, aufeinander geschliffene G
cylinder und bedeckte den obersten wieder mit einer Kupferplatte. Z
schen je zwei Ringe war eine doppelte thierische Membran gelegt.
Apparat wurde mit Wasser gefüllt, in den mittelsten Cylinder ein fe
Salz hineingebracht, und beide Kupferplatten mit den Enden des Dra
eines Galvanometers mit 20,000 Windungen verbunden. Dabei entst
in demselben ein Strom. Man hatte sich überzeugt, dass eine Beweg
der entstandenen Lösung bis zu den Kupferelektroden durch die Meml
nen völlig verhindert war und die Ursache des Stromes nicht sein kon

Bei der Lösung saurer Salze geht hierbei im Allgemeinen ein St
von unten nach oben durch die Flüssigkeit. Bei neutralen Salzen ist
Richtung des Stromes umgekehrt.

Diese Ströme beruhen auf der ungleichen Dichtigkeit der entsta
nen Lösung, indem bei der Auflösung die dichtere Lösung nach u
sinkt und im Apparat sich die Reihefolge der Leiter von oben nach u
herstellt: Kupfer, Wasser, verdünnte Lösung; dichtere Lösung, Wa
Kupfer.

Bei den sauren Salzen verhält sich also die dichtere Lösung im
gemeinen negativ gegen die verdünntere, bei den neutralen und basisc
dagegen positiv. Indess ändert sich die Stromesrichtung jedenfalls s
wenn sich statt des Wassers andere Substanzen in dem oberen und unt
Cylinder befinden. Eine directe Erzeugung der Ströme durch den A
lösungsprocess der Salze selbst scheint aus diesen Versuchen nicht ge
gert werden zu dürfen, da sonst die Ströme nach allen Seiten vom
zum gelösten Salz fliessen müssten.

[1]) Wüllner, Pogg. Ann. Bd. CVI, S. 454. 1859*.

Aehnlich verhält es sich bei anderen Versuchen von Wüllner[1]. Er stellt aus vier, durch poröse Thonwände und Blase von einander getrennten Glasringen ein vierzelliges Gefäss her, welches oben und unten mit vergoldeten Messingplatten gedeckt ist, die mit dem Galvanometer verbunden sind. Beim Füllen des Gefässes mit destillirtem Wasser entstand in demselben kein Strom, auch nicht, als in der dritten Zelle von unten auf einem Papierbausch eine Platinplatte angebracht und das Wasser daselbst mit Schwefelsäure angesäuert wurde. Wurde die Platinplatte aber durch eine Zinkplatte, ein Stück Schwefeleisen oder Kreide ersetzt, so dass eine Gasentwickelung eintrat, so durchfloss den Apparat ein Strom von unten nach oben. Die Gase kamen hierbei mit den Messingplatten nicht in Contact, auch konnte weder die dichtere Bedeckung der unteren Fläche der gelösten Körper mit Wasserstoff noch der Contact derselben mit der unterhalb entstehenden dichteren Salzlösung den Strom bewirken, da z. B. die Kreide, so wie der bei ihrer Lösung gebildete Gips nicht leiten. Man könnte deshalb meinen, obgleich im ersten Moment der chemische Process nach allen Richtungen gleichmässig stattfand, werde doch durch die Ansammlung von Gas die untere Fläche der Körper theilweise vor dem Angriff geschützt, der chemische Process wiederhole sich also nach dem Entweichen des Gases wesentlich auf der oberen Fläche, und derselbe sei hier also wirklich die Quelle des Stromes. — Dasselbe Resultat leitete sich aus der Entstehung eines Stromes her, als in die mittlere Zelle eines dem beschriebenen ähnlichen, aus drei Zellen gebildeten Gefässes eine Lösung von doppelt kohlensaurem Natron gebracht und zu dieser eine Lösung von doppelt schwefelsaurem Natron gesetzt wurde. Der Strom dauerte so lange, als die Gasentwickelung anhielt. — Indess wie bei den Versuchen über die Ströme bei der Lösung von Salzen sind auch diese Ströme als secundäre anzusehen, entstanden durch die bei den chemischen Processen sich bildende Uebereinanderlagerung von Wasser, concentrirter oder mit Gas gesättigter Salzlösung, verdünnter oder mit weniger Gas erfüllter Salzlösung, Wasser.

V. Zwei Flüssigkeiten und ein Metall.

Bei vielen anderen Versuchen hat man die Summe der elektromotorischen Kräfte zwischen zwei Flüssigkeiten und zwischen diesen und einem Metalle beobachtet. So schichtete schon Davy[2] Säulen auf aus Zinnscheiben, zwischen die je zwei mit Wasser und verdünnter Salpetersäure getränkte Tuchlappen gelegt waren. Das mit der verdünnten Säure in Berührung befindliche Zinn lud sich dabei mit positiver Elektricität. Stärkere Elektricitätsentwickelung gaben Säulen aus Kupfer, Silber, Blei mit Tuch- 61

[1] Wüllner, Pogg. Ann. Bd. CIX, S. 94. 1860*. — [2] Davy, Phil. Trans. 1801; Gilb. Ann. Bd. XI, S. 390. 1802*.

scheiben, die mit Schwefelleber und Wasser oder Salpetersäure getränkt waren. Das den mit Salpetersäure befeuchteten Scheiben entsprechende Ende der Säulen bildete ihren positiven Pol. Auch Holzkohle mit zwei Flüssigkeiten, Salpetersäure und Wasser, gab Ströme, wobei wiederum das der Säure entsprechende Ende der Säule positive Elektricität zeigte.

Fig. 21.



Eine andere Combination dieser Art ist die folgende von Becquerel[1]) wegen der Constanz ihrer Wirkungen empfohlene. Becquerel verband das eine Ende des Galvanometerdrathes mit einem Platinschälchen, welches mit Salpetersäure gefüllt war. Das andere Ende des Drathes trug ein Platinzängelchen, in welches ein kleines Stück befeuchteten kaustischen Kalis geklemmt war. Beim Eintauchen dieses Stäbchens in die Salpetersäure ergab das Galvanometer einen Strom, der vom Kali durch die Berührungsstelle mit der Salpetersäure zu letzterer ging.

Eine Abänderung dieses Versuches ist folgende:

Man füllt ein Glas *O* (Fig. 21) mit concentrirter Salpetersäure und senkt in dieselbe eine Glasröhre, welche unten bei *B* mit einem Pfropf von porösem Thon verschlossen ist, und mit Kalilauge gefüllt wird. (Passend ersetzt man das Glasrohr durch einen Cylinder von porösem Thon.) Senkt man nun in die Säure im Gefäss *O* und in die Kalilauge im Rohr zwei mit den Enden des Galvanometerdrathes verbundene Platinplatten, so erhält man wieder einen galvanischen Strom, der in gleicher Richtung wie vorher durch die poröse Wand zwischen den Flüssigkeiten vom Kali zur Salpetersäure geht.

Becquerel bezeichnete dieses Element mit dem Namen *pile à oxygène*, da sich durch den galvanisch-chemischen Process an dem in das Kali tauchenden Platinblech Sauerstoff abscheidet. Der zugleich an dem Platinblech in der Salpetersäure sich entbindende Wasserstoff wird durch die Säure wieder zu Wasser oxydirt. Die Wirkungen der Becquerel'schen Kette sind ganz dieselben, wie die der gewöhnlichen Ketten aus zwei Metallen und einer Flüssigkeit, obgleich Becquerel eigenthümlicher Weise ihr die Eigenschaft, Wärme in ihrer Schliessung zu erzeugen, abgesprochen hatte[2]). Dieselbe ist von Becquerel als Beweis angeführt worden, dass sich durch die chemische Verbindung von Kali und Salpetersäure ein Strom von Elektricität von der Säure zum Kali bilde. Indess ist die elektromotorische Kraft zusammengesetzt aus der zwischen Platin und Kali, Kali und Salpetersäure, Salpetersäure und Platin. Es lässt sich leicht nachweisen, dass die Erregungen zwischen den Metallen und Flüssigkeiten viel bedeutender sind, als zwischen den Flüssigkeiten selbst.

---

[1]) Becquerel, Ann. de Chim. et Phys. T. XXIII, p. 244. 1823* und an vielen anderen Orten. — [2]) Moser, Repertorium Bd. I, S. 100 sqq. 1837*.

Als **Fechner**[1]) bei seinen §. 57 beschriebenen Versuchen die Gefässe *a* und *b* mit Salpeterlösung, *A* und *B* mit Kali und Salpetersäure füllte und *a* mit *A*, *b* mit *B* durch Heber 1 und 3 voll Salpeterlösung, *A* mit *B* durch einen Heber 2 voll Salpetersäure verband, erhielt er beim Einsenken von Platinplatten in *a* und *b* die Stromintensität:

$$KNO_6 \mid KHO_2 + KHO_2 \mid HNO_6 + HNO_6 \mid KNO_6 = 0{,}14$$

(durch Zählen der Schwingungen der Nadel in den ihr parallel gestellten Windungen des mit den Platinplatten verbundenen Galvanometers bestimmt). Wurde aber der Heber 2, nachdem er mit Salpeterlösung abgespült war, zwischen die Gefässe *a* und *b*, die Platinplatten in *A* und *B* gestellt, so ergab sich die Intensität:

$$Pt \mid HNO_6 + HNO_6 \mid KNO_6 + KNO_6 \mid KHO_2 + KHO_2 \mid Pt = 8{,}644.$$

Ferner zeigen die §. 59 angeführten Versuche von **Kohlrausch**[2]) deutlich das Ueberwiegen der elektromotorischen Kraft zwischen den Metallen und Flüssigkeiten über die zwischen den Flüssigkeiten.

Dieser Einfluss der Metalle zeigt sich auch bei anderen Versuchen von **Fechner**[3]). Er füllte z. B. zwei Gefässe mit Wasser und Schwefelkaliumlösung, und verband sie durch einen Heber voll Wasser. Beim Einsenken von Platin, Kupfer, Wismuth, Antimon, Zinn, Blei, Zinkplatten wurde die Erregung der Reihe nach immer schwächer; der Strom ging jedesmal von dem in der Schwefelkaliumlösung stehenden Metall durch die Flüssigkeiten zu dem im Wasser befindlichen. Bemerkenswerth ist, dass hier vorzüglich die auf der negativen Seite der Spannungsreihe stehenden Metalle besonders stark elektromotorisch wirken.

Uebereinstimmend mit dem für die Elemente von zwei Metallen und einer Flüssigkeit eingeführten Sprachgebrauch bezeichnet man auch bei diesen Ketten das Metall als positiv, von dem durch die Flüssigkeiten ein Strom positiver Elektricität zu dem anderen strömt. In der **Becquerel'**schen Kette ist demnach das Platin in der Kalilauge positiv gegen das Platin in der Salpetersäure.

62 Wendet man in der **Becquerel'**schen Kette statt Salpetersäure Schwefelsäure an, so ist die Wirkung viel schwächer und hört bald auf, da sich jetzt durch den elektrolytischen Process auf dem in der Schwefelsäure befindlichen Platinblech Wasserstoff abscheidet, der eine der ursprünglichen elektromotorischen Kraft in der Säule entgegenwirkende elektromotorische Thätigkeit ausübt („die Platinplatte polarisirt").

Ersetzt man das Kali durch Wasser, so geht der Strom vom Wasser durch seine Berührungsstelle mit der Säure zur letzteren. Ersetzt man die Säure durch Wasser, so geht er umgekehrt vom Kali zum Wasser

---

[1]) **Fechner**, Pogg. Ann. Bd. XLVIII, S. 19. 1839*; vgl. auch **Henrici** ibid., p. 372*. — [2]) **Kohlrausch**, Pogg. Ann. Bd. LXXIX, S. 200. 1850*. — [3]) **Fechner**, l. c. p. 24. 1839*.

durch ihre Berührungsstelle. Salzsäure und Schwefelsäure geben mi Wasser einen Strom in derselben Richtung wie Salpetersäure.

Stärkere Ströme, als mit der Becquerel'schen Kette, erhält ma mit einem Element aus Platinplatten, die in concentrirte Lösungen vo schweflichter Säure oder schweflichtsaurem Kali und Salpetersäure od Chromsäure tauchen. Bringt man in diesen Combinationen zwischen d Salpetersäure und die mit ihr combinirte Lösung verdünnte Schwefelsäur so bleibt sich die Wirkung gleich; wenn man aber über die Salpetersä verdünnte Schwefelsäure schichtet und in diese das Platinblech eintauch so vermindert sich dieselbe sehr bedeutend [1]), indem jetzt der an dem Pla- tinblech durch die elektromotorischen Wirkungen des Stromes abgeschie- dene und der ursprünglichen elektromotorischen Erregung entgegenwir- kende Wasserstoff nicht mehr oxydirt wird.

Auch Henrici [2]) hat diese Elektricitätserregung in der Becquerel'- schen Kette unter verschiedenen Abänderungen und bei Zwischenschal- tung verschiedener Lösungen zwischen die Säure und das Alkali unter- sucht. Er senkte zwei mit Baumwolle umwickelte Platindräthe, welche mit dem Galvanometer in Verbindung standen, in ein Glas, welches eine Lösung enthielt. Die Baumwolle an den Dräthen wurde mit verschie- denen Flüssigkeiten getränkt.

Bei folgenden Combinationen ging der Strom der positiven Elektri- cität durch die Flüssigkeiten in der Richtung des Pfeiles:

	←	
Salpetersäure	Salpeterlösung	Aetzkali
Weinsäure	Weinsaures Kali	Aetzkali
Schwefelsäure	Schwefelsaures Kali	Aetzkali
Oxalsäure	Oxalsaures Kali	Aetzkali
Jodwasserstoff	Jodkalium	Aetzkali
Salpetersäure	Salpetersaurer Kalk	Kalkwasser
Schwefelsäure	Gypswasser	Kalkwasser
Salpetersäure	Salpetersaurer Baryt	Barytwasser
Essigsäure	Essigsaurer Baryt	Barytwasser
Salzsäure	Chlorbaryum	Barytwasser
Salzsäure	Salmiak	Ammoniak

63 Von vielen anderen Combinationen erwähnen wir nur folgende. Die Stromesrichtung in den Flüssigkeiten ist durch den Pfeil angegeben.

	→		
Platin.	Kali, Wasser.	Säure.	Platin.
„	Schwefelkalium.	Wasser, Kali, Säuren, Metallsalze.	„
„	Kaliumeisencyanür	Metallsalze.	„

---

[1]) Matteucci, Compt. Rend. T. XXXII, p. 145. 1851*; Krönig, Journ. Bd. I, S. 424*. — [2]) Henrici, Pogg. Ann. Bd. XLVII, S. 431. 1839*.

	⟶		
Platin	Concentrirte Salzsäure, Kochsalz.	Concentrirte Schwefelsäure.	Platin
"	Kupfervitriol, Zinkvitriol.	Verdünnte Schwefelsäure.	"
"	Kupfervitriol, concentrirte Schwefelsäure, salpetersaures Kupferoxyd.	Concentrirte Salpetersäure.	"
"	Kupfervitriol.	Chlorcalcium.	"
"	Chlornatrium.	Chlorzink.	"
"	Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorzink, Eisenchlorid, Salzsäure.	Goldchlorid.	"
"	Chlorkalium, Chlornatrium, Salmiak.	Platinchlorid.	"
"	Schwefelsaures Kali.	Schwefelsaure Thonerde.	"
"	Ammoniak.	Kupfervitriol.	"
"	Salpetersaures Kali.	Salpetersaures Kupferoxyd.	"
"	Salzsäure, Salpeter, Essigsäure.	Salpetersaures Silberoxyd.	" [1]
Zink, Kupfer oder Blei.	Schwefelsäure, Ammoniak, Kali, Salmiak, Glaubersalz.	Wasser.	Zink, Kupfer oder Blei.
Silber, Gold.	Ammoniak, Salzsäure.	"	Silber, Gold.
Kohle.	Ammoniak.	Wasser.	Kohle.
Graphit.	Wasser.	Ammoniak, Schwefelsäure.	Graphit.
Zink.	Wasser.	Schwefelkalium.	Zink.
Kupfer.	Schwefelkalium.	Wasser.	Kupfer [2].

[1] Walker, Pogg. Ann. Bd. IV, S. 321. 1825*. Fechner's Lehrb. S. 451. 1829*. — [2] Poggendorff, Isis. 1821, Heft IX, S. 703.

	⟶		
Zink, Blei, Eisen.	Die sauren Lösungen der betreffenden salpetersauren Salze.	Neutrale Lösungen derselben Salze.	Zink, Blei, Eisen.
Zinn.	Saures schwefelsaures Zinn.	Neutrale Lösung desselben Salzes.	Zinn.
Zink, Eisen.	Neutrale Lösung der betr. schwefelsauren Salze.	Saure Lösung derselben Salze.	Zink, Eisen.
Gold.	Königswasser.	Salpetersäure.	Gold.
Gold.	Salpetersäure mit Chlorgold.	Salpetersäure.	Gold [1]).
Kupfer, Platin, Zink.	Chlorcalcium.	Verdünnte Salpetersäure.	Kupfer, Platin, Zink.
Kupfer, Eisen, Blei, Zinn, Silber.	Concentrirte Schwefelsäure.	Salpetersäure.	Kupfer, Eisen, Blei, Zinn, Silber [2]).
Gold.	Salzsäure.	Salpetersäure.	Gold.
Eisen.	Schwefelsäure.	Salpetersäure.	Eisen.
Silber.	Kaliumeisencyanür.	Salpetersaures Silberoxyd.	Silber.
Silber.	Cyankalium.	Salpetersaures Silberoxyd.	Silber.
Nickel, Wismuth, Platin, Quecksilber, Palladium, Antimon, Eisen, Kohle, Silber, Zink, Kupfer, Cadmium, Zinn.	Cyankalium.	Salpetersäure.	Nickel, Wismuth, Platin, Quecksilber, Palladium, Antimon, Eisen, Kohle, Silber, Zink, Kupfer, Cadmium, Zinn [3]).

Von den bei Einschaltung dreier Flüssigkeiten zwischen die Metallplatten erhaltenen Resultaten haben wir schon einige angeführt. Wir schliessen an dieselben nur noch die Beobachtungen von Poggendorff [4]).

---

[1]) Becquerel, Ann. de Chim. et Phys. T. XLI, p. 14. 1829*; Traité II, p. 82*. — [2]) De la Rive, Ann. de Chim. et Phys. T. XXXIX, p. 297. 1828*; Pogg. Ann. Bd. XV, S. 102*. — [3]) Jacobi, Pogg. Ann. Bd. LXIX, S. 207. 1850*. — [4]) Poggendorff, l. c.

⟶

Silber, Gold.	Ammoniak.	Wasser.	Salzsäure	Silber, Gold.
Kohle, Graphit.	Ammoniak.	Wasser.	Schwefelsäure	Kohle, Graphit.
Zink.	Schwefelsäure.	Wasser.	Schwefelkalium.	Zink.
Kupfer.	Schwefelkalium.	Wasser.	Schwefelsäure.	Kupfer.

Also auch hier treten oft Umkehrungen der Stromesrichtung ein.

64 Auch zwischen gleichen Metallen in verschieden verdünnten Lösungen erhält man Ströme. Nach Walker[1]) verhält sich so

Platin in concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure } negativ,

in concentrirter Alkalilauge und Kochsalzlösung } positiv

gegen Platin in den verdünnteren Lösungen. — Aehnliche Versuche sind in grösserer Ausdehnung von Faraday[2]) angestellt. Er füllte die beiden Schenkel eines V-förmigen Rohres mit concentrirten und verdünnten Lösungen, und senkte in dieselben Dräthe aus gleichem Metall, welche mit dem Galvanometer verbunden waren. Es ergab sich dabei:

Metall.	Flüssigkeit.	Das Metall in der verdünnten Flüssigkeit ist:	Bemerkungen.
Kupfer, Silber, Eisen, Blei, Zinn, Cadmium, Zink	Salpetersäure	+	beim Silber alternirt oft die Richtung des Stromes.
Eisen........ Kupfer.......	Schwefelsäure	+	stark, schwach.
Silber, Cadmium, Zink	Schwefelsäure	0	unregelmässig und schwach
Blei, Zinn.....	Schwefelsäure	—	
Silber, Kupfer, Blei, Zinn, Cadmium, Zink	Chlorwasserstoffsäure	—	
Eisen........	Chlorwasserstoffsäure	—	bald Umkehrung des Stromes.
Palladium, Gold, Platin	Chlorwasserstoffsäure	0	sehr schwach.

[1]) Walker, l. c. — [2]) Faraday, Exp. Res. Ser. XVII, §. 1975 u. f. 1840.*

Metall.	Flüssigkeit.	Das Metall in der verdünnten Flüssigkeit ist:	Bemerkungen.
Eisen, Kupfer, Blei, Zinn, Cadmium, Zink	Kalilauge	—	Eisen schwach, Kupfer stärker.
Silber, Palladium, Gold, Platin	Kalilauge	0	

Die verdünnte Salpetersäure enthielt 1 Vol. starke Säure und 2 Vol. Wasser. Die verdünnte Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure wurde durch Uebergiessen der concentrirten Säuren in dem einen Schenkel des Rohres mit Wasser und schwaches Umrühren dargestellt. Bemerkenswerth ist hier das entgegengesetzte Verhalten einiger Metalle in Salpetersäure und Schwefelsäure einerseits und in Kalilauge und Chlorwasserstoffsäure andererseits. Bei zunehmender Verdünnung finden oft eigenthümliche Umkehrungen statt. So ist z. B.:

Kupfer in Salpetersäure ($^1/_1$) positiv gegen Kupfer in concentrirter Salpetersäure, negativ gegen Kupfer in Salpetersäure ($^1/_{20}$);

Kupfer in Salpetersäure ($^1/_3$) positiv gegen Kupfer in concentrirter und auch in verdünnter Salpetersäure ($^1/_{20}$);

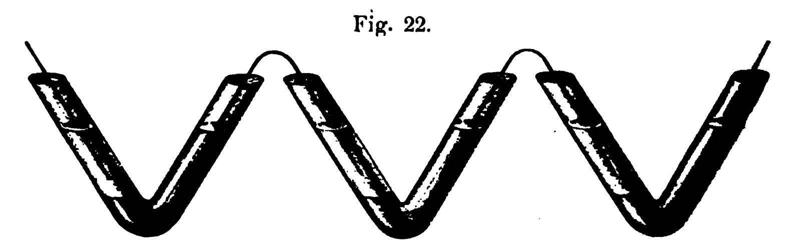
Blei in Schwefelsäure ($^1/_2$) negativ gegen Blei in concentrirter Schwefelsäure wie auch gegen Blei in Schwefelsäure ($^1/_{20}$);

Eisen und Zinn zeigen in Schwefelsäure nicht diese Eigenthümlichkeit.

Die Zahlen $^1/_2$, $^1/_3$, $^1/_{20}$ bezeichnen das Verhältniss des Volums der concentrirten Säure zu dem des zugesetzten Wassers.

Indem Faraday eine Reihe V-förmiger Röhren (Fig. 22) neben einander stellte, deren Schenkel abwechselnd mit verdünnter und concentrir-

Fig. 22.



ter Schwefelsäure oder Salpetersäure gefüllt waren, und diese Schenkel mittelst Metalldräthen verband, konnte er ganze Säulen aufbauen, ebenso wie schon Davy Säulen aus einem Metall und zwei Flüssigkeiten construirt hatte.

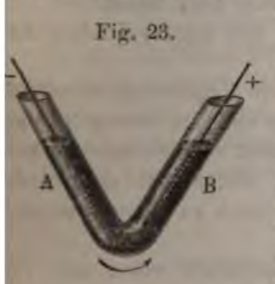
65 Statt der Lösungen kann man auch zwei verschiedene geschmolzene Substanzen zwischen die beiden gleichen Metalle bringen.

Füllt man in den einen der beiden Schenkel eines V-förmigen Roh-
s (Fig. 23) *A* und *B*

in *A*: Bleioxyd, in *B*: Antimonoxyd oder Phosphorsäure,
„ Chlorkalium, „ Chlorblei, Chlorsilber, Chlorquecksilber,

nkt in beide Schenkel Platindräthe, welche mit den Enden des Galvanometerdrathes in Verbindung stehen, und schmilzt durch eine untergestellte Weingeistlampe die einander berührenden Substanzen, so erhält man einen Strom, der durch das Galvanometer vom Drath in *B* zu dem in *A* befindlichen Drath fliesst, also dieselbe Richtung hat, wie wenn die Substanz in *A* mit Kalilauge, die in *B* mit Salpetersäure vertauscht wäre. Der Platindrath in dem Schenkel *A* ist demnach positiv gegen den Drath in *B* [1]).

Fig. 23.



VI. Zwei Flüssigkeiten und zwei Metalle.

Noch verwickelter werden die Erscheinungen, wenn zwei Platten **66**
oder Dräthe aus verschiedenem Metall in zwei Flüssigkeiten eintauchen, die einander berühren.

Fig. 24.



Von den vielen, in dieser Beziehung angestellten Versuchen erwähnen wir nur einige, die namentlich die Umkehrung des Stromes bei Anwendung verschiedener Combinationen derselben Körper in verschiedener Reihefolge und das Verhalten der Metalle in verschieden verdünnten Lösungen betreffen. Zugleich erwähnen wir kurz einige zur Hervorbringung constanter Ströme verwendete Combinationen. Bei der genaueren Beschreibung der verschiedenen galvanischen Ketten und bei den quantitativen Bestimmungen der elektromotorischen Kräfte kommen wir auf dieselben ausführlicher zurück.

Setzt man einen Cylinder von amalgamirtem Zinkblech *Z* (Fig. 24) in ein Glas voll verdünnter Schwe-

[1]) Dulk und Moser, Repert. Bd. II, S. 115. 1838*.

felsäure, stellt in das Innere des Zinkcylinders einen hohlen und geschlossenen Cylinder T von porösem Thon, den man mit Kupferv lösung füllt, in welche man einen Cylinder K von Kupfer stellt, so man bei Verbindung des Kupferblechs mit dem Zinkblech durch Drath des Galvanometers einen sehr lange constant bleibenden S welcher durch das Galvanometer vom Kupfer zum Zink fliesst.

Diese Combination wird mit dem Namen des Daniell'schen mentes bezeichnet.

Ersetzt man die Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd durch centrirte Salpetersäure, das Kupferblech durch ein, am besten S-f gebogenes Platinblech, so erhält man ein Element von stärkerer el motorischer Kraft, das Grove'sche Element. Vertauscht man in sem das Platin mit Coakskohle, so wird es dadurch zu einem Bun schen Element.

Die beiden genannten Elemente liefern gleichfalls einen sehr stanten Strom. Bei denselben geht, wie bei dem Daniell'schen Ele der Strom der positiven Elektricität von dem Zink durch die Flüss zu dem mit dem Zink combinirten Metall, Platin, Kohle, und durc Schliessungsdrath von dem Platin oder der Kohle zum Zink.

Also auch in diesen Elementen kann man das Zink als pos Metall bezeichnen, wenn man die frühere Ausdrucksweise beibehält.

Es ist mithin in den erwähnten Elementen:

Zink in verdünnter Schwefelsäure positiv gegen Kupfer in schwefels Kupferoxyd.

Zink in verdünnter Schwefelsäure positiv gegen Platin oder Kol Salpetersäure.

Man kann die Schwefelsäure beim Zink durch Lösungen von salz oder Zinkvitriol ersetzen, ohne die Richtung des elektrischen St zu ändern.

Fig. 25.



Stellt man eine Reihe z. B. Bunsen'scher Elemente neben einander (Fig. 25) und verbindet den Zinkcylinder des einen Elementes mit der Kohle des anderen durch einen Blechstreifen, den Zinkcylinder dieses Elementes ebenso mit der Kohle des folgenden u. s. f., so ordnen sich die Elemente, ebenso wie die einfach aus Kupfer, Zink, verdünnter Säure bestehenden Elemente, zur Säule. Das elektrische Potential an den Enden dieser Säule wächst proportional der Anzahl der Elemente.

In der folgenden Tabelle [1]) ist das elektrische Verhalten des in der oberen Reihe verzeichneten, in Cyankaliumlösung befindlichen Metalles gegen die verschiedenen, in verticaler Reihe verzeichneten, in Salpetersäure eingesenkten Metalle angegeben. Die Metalle sind mit ihren chemischen Zeichen aufgeführt:

	Cyankalium.														
Salpetersäure	Zn	Cu	Cd	Sn	Ag	Ni	Sb	Pb	Hg	Pd	Bi	Fe	Pt	Gusseisen	Kohle
Zn	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Cu	+	+	+	+	+										
Cd	+	+	+	+	+										
Sn	+	+	+	+	+										
Ag	+	+	+	+	+										
Ni	+	+	+	+	+	+									
Sb	+	+	+	+	+	+	+								
Pb	+	+	+	+	+	+	+	+							
Hg	+	+	+	+	+	+	+	+	+						
Pd	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+					
Bi	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+				
Fe, Pt, Gusseisen, Kohle	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Ferner ist Gold in Cyankalium positiv gegen Platin und Kohle in Salpetersäure, auch bei Trennung der Lösungen durch Kochsalzlösung; Silber in Cyankalium negativ gegen Zink in Zinkvitriol und verdünnter Schwefelsäure, positiv gegen Kupfer in Kupfervitriol.

Bemerkenswerth sind auch bei diesen Angaben die Umkehrungen der Stellung.

Während z. B. in der einfachen Combination Zink, verdünnte Schwefelsäure oder Salpetersäure, Kupfer oder Silber, das Zink positiv ist, und auch in der Daniell'schen Säule Zink in verdünnter Schwefelsäure positiv gegen Kupfer in Kupfervitriol ist, ist es in Salpetersäure negativ gegen Kupfer und Silber in Cyankaliumlösung.

Solche Umkehrungen sind auch folgende: Bei Combinationen von Zink und Zinn, Zinn und Blei in Kalilauge und Schwefelsäure ist stets

[1]) Jacobi, Pogg. Ann. Bd. LXIX, S. 211. 1846*.

das in Kalilauge befindliche Metall positiv. Dagegen ist Zink in verdünnter Schwefelsäure positiv gegen Platin in Kalilauge, und auch Zink in Kalilauge positiv gegen Platin in verdünnter Schwefelsäure [1]).

67 Eben solche Umkehrungen der Stromesrichtung beobachtet man beim Contact zweier verschiedener Metalle mit verschieden concentrirten Lösungen derselben Substanz.

Durch Einsenken von Metalldräthen, die mit den Enden des Galvanometerdrathes verbunden waren, in die beiden, mit verschieden concentrirten Lösungen gefüllten Schenkel eines V-förmigen Rohres fand z. B. Faraday [2]):

Flüssigkeit.	Metalle I.	Metalle II.	I. In concentrirter, II. In verdünnter Lösung. I. ist	I. In verdünnter, II. In concentrirter Lösung. I. ist.
Kalilösung.	Zink.	Zinn, Cadmium, Blei.	+	+
„	Zinn.	Cadmium.	+	+
„	Cadmium.	Blei.	stark +	schwach +
Schwefelsäure.	„	Eisen, Zinn.	+	+
„	Zinn.	Eisen, Kupfer, Silber.	+	+
„	Eisen.	Kupfer, Silber.	schwach +	stark +

Von den Metallen Silber, Kupfer, Eisen, Blei, Zinn ist jedes in verdünnter Salpetersäure positiv gegen alle anderen, in concentrirter Säure befindlichen Metalle.

Dasselbe gilt von den Reihen: Zink, Zinn, Cadmium, Blei und Zink, Zinn, Eisen und Blei.

68 In welcher Weise die elektromotorische Kraft einiger Ketten, der Daniell'schen und Grove'schen, von den einzelnen, in ihnen wirkenden Kräften bedingt sei, ist von Kohlrausch [3]) gezeigt worden.

a. Durch die §. 16 erwähnten Versuche war das Verhältniss der Ladung Zk | Cu der Kupfer- und Zinkplatte eines Condensators bei ihrer Berührung mit der Ladung F der geöffneten Daniell'schen Kette verglichen worden. Wir hatten dabei den Werth:

$$\text{Zk} \mid \text{Cu} = 4{,}17 \quad \ldots\ldots\ldots \quad 1)$$

angenommen.

[1]) Faraday, Exp. Res. Ser. VIII, §. 938 u. f. 1834*. — [2]) Faraday, Exp. Res. Ser. XVII, §. 1994 u. f. 1840*. — [3]) Kohlrausch, Pogg. Ann. Bd. LXXIX, S. 184. 1850*.

Der Werth F ist dargestellt durch die Summe der elektromotorischen Kräfte in der geöffneten Daniell'schen Kette; es ergab sich:

$F = \mathrm{Zk} \mid \mathrm{Zk SO_4} - \mathrm{Cu} \mid \mathrm{Cu SO_4} = -4{,}51$ . . . . 2)

(Das Glied Cu | CuS ist negativ zu schreiben, da sich die gleichartigen Ladungen von Zink und Kupfer durch die Lösungen von einander subtrahiren.)

b. Es wurde nun auf eine Zinkplatte eine Glasplatte gesenkt, welche oben ein mit Zinkvitriol getränktes Löschpapier trug. Bei Verbindung beider durch einen Zinkdrath und Untersuchung der oberen Platte an dem Dellmann'schen Elektrometer ergab sich die Lösung als positiv. Es ist demnach:

$\mathrm{Zk} \mid \mathrm{Zk SO_4} = -4{,}41 \, . \, k$ . . . . 3)

(Die Zahl muss mit einer Constanten k multiplicirt werden, da sie nicht direct mit den oben gegebenen Zahlen vergleichbar ist, die an einem anderen Condensator gefunden wurden.)

c. Wurde in diesem Fall die Verbindung durch einen Kupferdrath bewirkt, so erhielt man den (nicht direct angegebenen) Werth:

$\mathrm{Zk} \mid \mathrm{Cu} + \mathrm{Cu} \mid \mathrm{Zk SO_4}$ . . . . 4)

d. Wurde auf die Glasplatte ein Papier mit Kupfervitriollösung gelegt, und dies durch einen Kupferdrath mit der Zinkplatte verbunden, so war die Lösung negativ und es folgte:

$\mathrm{Zk} \mid \mathrm{Cu} + \mathrm{Cu} \mid \mathrm{Cu SO_4} = 2.94 \, . \, k$ . . . . 5)

Bei Addition von 3) und 5) und Vergleichung des Resultates mit 1) und 2) ergiebt sich direct das Verhältniss von Zk | Cu zu Cu | Cu SO_4 und Zk | Zk SO_4 und aus 4) der entsprechende Werth für Cu | ZkSO_4. Durch verdünnte Schwefelsäure wurde das Zink etwa um $^1/_9$ weniger stark erregt, als durch Zinkvitriollösung.

e. Bei Verbindung zweier auf zwei Condensatorplatten von Glas geklebter, mit Lösungen von Kupfervitriol und Zinkvitriol befeuchteter Papiere durch einen mit Zinkvitriollösung getränkten Bindfaden erhielt man eine sehr schwache Ladung. Es kann die Erregung ZkSO_4 | CuSO_4 höchstens $^1/_{20}$ Zk | Cu sein.

Durch diese und ähnliche Versuche erhielt Kohlrausch die unter I. verzeichneten Werthe, die er später [1]) in die unter II. verzeichneten umänderte.

	I.	II.
Zink | Kupfer	4,17	4,17
Zink | Zinkvitriol . . .	5,4	3,106
Zink | Schwefelsäure . .	4,8	—
Kupfer | Kupfervitriol .	0,9	2,071
Kupfer | Zinkvitriol . .	1,5	—

[1]) Kohlrausch, Pogg. Ann. Bd. LXXXVIII, S. 473. 1853*.

Die bedeutenden Differenzen in beiden Reihen sind dadurch erklärlich, dass in der ersten Beobachtungsreihe die Oxydation der Zinkplatten im Condensator nicht berücksichtigt war (vergl. §. 16).

Für die Grove'sche Kette hat Kohlrausch [1]) auf ähnliche Weise die Werthe der einzelnen elektrischen Spannungen bestimmt. Er führt leider keine Zahlenangaben für die Ergebnisse der einzelnen Versuche an, sondern nur das Schlussresultat, dass sich die Spannung zwischen amalgamirtem Zink und verdünnter Schwefelsäure zu der zwischen Platin und concentrirter Salpetersäure wie 9,3 : 11, und die elektromotorische Kraft der Daniell'schen Kette (wenn Zk | Cu = 100):

$$Zk \mid Cu + \text{amalg.} Zk \mid HSO_4 - Cu \mid CuSO_4 = 100 + 149 - 21 = 228$$

zu der der Grove'schen Kette:

$$Zk \mid Pt + \text{amalg.} Zk \mid HSO_4 + Pt \mid HNO_6 = 107 + 149 + 149 = 405$$

wie 228 : 405 verhalte, was mit den directen Messungen der elektromotorischen Kräfte (s. w. u.) nahe übereinstimmt.

69 Denken wir uns nach einander zwei Metalle A und B in den Flüssigkeiten F_a und F_b einem Metall C in einer Flüssigkeit F_c gegenübergestellt und seien die elektromotorischen Kräfte dieser Ketten E_{ac} und E_{bc}, so ist nach unserer früheren Bezeichnung:

$$E_{ac} = A \mid F_a + F_a \mid F_c + F_c \mid C + C \mid A,$$
$$E_{bc} = B \mid F_b + F_b \mid F_c + F_c \mid C + C \mid B.$$

Subtrahirt man die Gleichungen von einander, und berücksichtigt, dass nach dem Volta'schen Spannungsgesetz:

$$C \mid A - C \mid B = B \mid C + C \mid A = B \mid A \text{ ist,}$$

ferner $B \mid F_b = - F_b \mid B$ und $F_b \mid F_c = - F_c \mid F_b$ ist,

so folgt

$$E_{ac} - E_{bc} = A \mid F_a + F_b \mid B + F_a \mid F_c + F_c \mid F_b + B \mid A.$$

Können wir annehmen, dass die elektromotorischen Kräfte zwischen den Flüssigkeiten $F_a \mid F_c + F_c \mid F_b$ gegen die der Metalle bei ihrem Contact mit den Flüssigkeiten verschwinden, wie dies aus Kohlrausch's Versuchen folgt, so drückt diese Gleichung die elektromotorische Kraft E_{ab} des aus dem Metall A in der Lösung F_a und dem Metall B in der Lösung F_b combinirten Elementes aus.

Also auch für diese Elemente aus zwei Flüssigkeiten und zwei Metallen gilt in gewissen Grenzen das elektromotorische Gesetz. Hat man also die elektromotorische Kraft zweier Metalle in zwei Flüssigkeiten gegen ein bestimmtes Metall in einer dritten Flüssigkeit untersucht, so kann man durch Subtraction der erhaltenen elektromotorischen Kräfte die Erregung der zwei ersten Metalle in den zu ihnen gehörigen Flüssigkeiten gegen einander annähernd berechnen.

---

[1]) Kohlrausch, Pogg. Ann. Bd. LXXXII, S. 407. 1851*.

Ströme zwischen einem oder zwei Metallen und zwei Flüssigkeiten 70
den sich leicht, wenn beim Einsenken der Metalle in eine Flüssigkeit
ie chemische Wirkung der letzteren auf eins der Metalle oder umgekehrt
sgeübt wird. Würde man also z. B. eine Kupfer- und eine Platinplatte
verdünnte Salpetersäure senken, so löste sich das Kupfer und man
hielte bald eine Reihe von Körpern: Kupfer, salpetersaures Kupferoxyd,
lpetersäure, Platin, welche bei ihrem Contact eine andere elektromoto-
sche Kraft ergeben können, als Kupfer und Platin allein in Berührung
it Salpetersäure.

Eine ähnliche Bildung von Strömen hat Becquerel[1]) beobachtet.
Er verband einen kleinen Platinlöffel mit dem einen Ende des Gal-
anometerdrathes, füllte ihn mit verdünnter Lösung von Wasserstoff-
uperoxyd, und senkte in dieselbe einen mit dem anderen Ende des Gal-
anometerdrathes verbundenen Platinschwamm. Es entstand ein Strom
lurch die Lösung vom Platinschwamm zum Platinblech. Goldblech und
ein vertheiltes Gold gaben dieselbe Wirkung.

Diese Ströme beruhen allein darauf, dass durch den Platinschwamm
las Wasserstoffsuperoxyd zersetzt wird und Sauerstoff entweicht, so dass
un der mit letzterem beladene Platinschwamm in reinem Wasser dem
'latinblech in der Lösung des Wasserstoffsuperoxyds gegenübersteht
rergl. §. 74).

Umwickelt man ein mit dem Galvanometer verbundenes Platinblech
nit Fliesspapier, auf welches man Silberoxyd ausgebreitet hat, und senkt
s in den mit Wasserstoffsuperoxyd gefüllten Platinlöffel, so erhält man
ieder einen Strom, der jetzt von dem Platinlöffel durch die Lösung zum
ilberoxyd geht. Auch hier wird das Silberoxyd reducirt, und man hat
cundär einen Strom zwischen Platin, Wasserstoffsuperoxyd, Wasser,
ilber. Ein Stück Kali, an Stelle des Silberoxydes in das Wasserstoff-
uperoxyd gebracht, indem man es in eine Platin- oder Goldzange ein-
lemmt, die mit dem Galvanometer verbunden ist, giebt dieselbe Wir-
ung. Auch hier hat man eine Reihe von Körpern, die elektromotorisch
irken: Platin, Wasserstoffsuperoxyd, Kalilauge, Platin.

Es ist kein Grund vorhanden, hier direct eine Stromerzeugung durch
ie Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes und Silberoxydes oder die
ösung des Kalis anzunehmen, da sich die Strombildung durch die se-
undär entstehende Reihefolge heterogener Körper genügend erklärt.

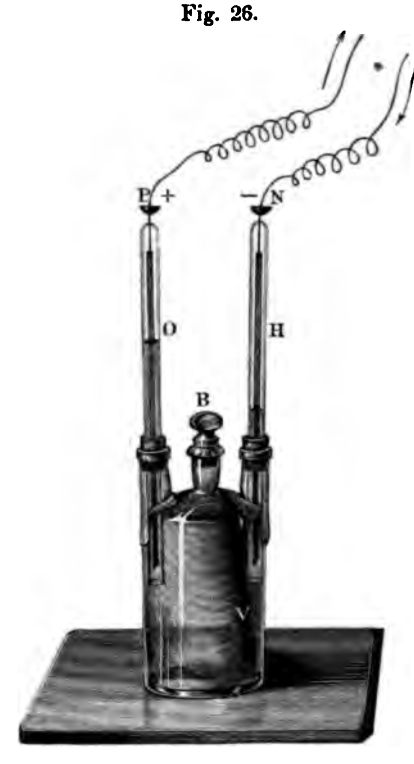
VII. Metalle und Gase.

Auch zwischen Metallen, Gasen, die auf ihrer Oberfläche condensirt 71
ind, und Flüssigkeiten ist eine elektromotorische Kraft thätig, wie
rove[2]) gezeigt hat.

[1]) Becquerel, Traité II, p. 91. 1834*. — [2]) Grove, Philos. Mag. [3] Bd. XIV,
S. 129. 1839*; Philos. Mag. [3] Bd. XXI, S. 417. 1842*; Pogg. Ann. Bd. LVIII,
S. 202. 1842*.

Man setzt in die Tubuli einer mit verdünnter Schwefelsäure gefüllte Flasche *V* (Fig. 26) zwei oben geschlossene Glasröhren *O* und *H*. I diese Glasröhren sind an ihre oberen Ende Platindräthe ei geschmolzen, welche ausserhal der Röhren Platinnäpfchen od Klemmschrauben tragen. Inne halb sind an die Dräthe Plati bleche genietet, die ziemlich b zum anderen Ende der Röhre hinabhängen. Die Platinblecl sind auf galvanischem Wege m Platinmohr überzogen oder „pl tinirt“ [1]). Durch Umkehren d durch den Glasstöpsel *B* ve schlossenen Glases füllt man d Röhren mit verdünnter Schw felsäure und leitet sodann in d Röhre *H* durch eine, durch de Tubulus *B* geführte Glasröhi Wasserstoffgas, in die Röhre Sauerstoffgas. — Diese Füllun kann man auch auf galvanische Wege bewerkstelligen, inde man das mit Quecksilber gefüllt Näpfchen *P* der Röhre *O* durc einen Leitungsdrath mit de positiven, das Näpfchen *N* m dem negativen Pol einer starken Säule verbindet. Hierbei enthält inde der Sauerstoff noch Ozon.

Fig. 26.



Verbindet man nun die Dräthe *N* und *P* mit den Enden des Galvano meterdrathes, so zeigt der Ausschlag der Magnetnadel einen Strom pos tiver Eelektricität an, der durch das Galvanometer von Platinblech i Sauerstoff zu dem Platinblech im Wasserstoff fliesst. Es ist mithin i

---

[1]) Man kocht die Platinstreifen, um sie zu platiniren, mit Salpetersäure, taucht unabgetrocknet in eine Lösung von Platinchlorid und verbindet sie mit dem negativ Pol einer Grove'schen Säule von zwei Elementen, deren positiver Pol mit einer zw ten, in die Lösung eingesenkten Platinplatte verbunden ist. In fünf Minuten ist Operation beendet. Die Platten werden dann abgespült und getrocknet. Man brauc auch nur in ein Glas voll verdünnter Schwefelsäure einen ebenfalls mit der Säu gefüllten porösen Thoncylinder hineinzustellen, die zu platinirenden Bleche in d äusseren Raum des Glases einzusenken, in welchen man einige Tropfen der Platinchlori lösung hineingetropft hat, und ein mit ihnen verbundenen amalgamirten Zinkstreifen den Thoncylinder einzutauchen. Der Ueberzug, der sich bildet, ist Platinmohr. Werd die Platten nach dem Niederschlagen desselben geglüht, so sind sie lange nicht wirksam. Smee, Annals of Philosophy T. XVI, p. 315. 1840; Poggendorff, Pog Ann. Bd. LXI, S. 593. 1844*.

dem „G a s e l e m e n t“ das P l a t i n b l e c h im W a s s e r s t o f f p o s i t i v gegen das P l a t i n b l e c h im S a u e r s t o f f.

Da in dieser Kette der Strom der positiven Elektricität auch durch die verdünnte Schwefelsäure vom Platinblech im Rohre *H* zu dem Blech im Rohre *O* fliesst, so wird das in derselben enthaltene Wasser zersetzt. Es scheidet sich Sauerstoff an dem Platinblech im *H*-Rohr, Wasserstoff an dem Platinblech im *O*-Rohre aus. Die so erzeugten Gase verbinden sich im Entstehungsmoment mit den auf den Platinblechen absorbirten Gasen zu Wasser. Diese Bleche absorbiren neue Gasmengen, die wieder durch die vermittelst des galvanischen Processes abgeschiedenen Gase vernichtet werden u. s. f. So nimmt allmählich während der Dauer des galvanischen Stromes das Volum der Gase in den Röhren *H* und *O* ab.

Die Gaselemente kann man, wie die anderen Elemente, zu Säulen anordnen, indem man durch Drathbügel das Quecksilbernäpfchen der *H*-Röhre des einen Elementes mit dem Näpfchen der *O*-Röhre des zweiten Elementes u. s. f. verbindet (Fig. 27). Eine solche Säule giebt sehr deut-

Fig. 27.



liche Zeichen elektroskopischer Spannung an ihren Polen, sie kann thermische Wirkungen hervorbringen, beim Oeffnen der Schliessung Funken geben, Wasser und Jodkalium zersetzen u. s. f.

72 Füllt man in den Gas-Elementen nur die Röhre *H* mit Wasserstoffgas, und lässt die Röhre *O* mit dem schwefelsauren Wasser gefüllt, so erhält man einen galvanischen Strom wie vorher, nur verliert er sehr schnell an Intensität, da nun der durch denselben an der freien Platinplatte entwickelte Wasserstoff nicht oxydirt wird und dem in dem anderen Rohre befindlichen Wasserstoff elektromotorisch entgegenwirkt. Die mit Wasserstoff beladene Platinplatte ist also elektropositiv gegen das saure Wasser. — Füllt man nur das Rohr *O* mit g e w ö h n l i c h e m Sauerstoffgas und bringt in die Röhre *H* kein Gas hinein, so giebt das Element nur einen äusserst schwachen, schnell verschwindenden Strom [1]).

[1]) Schönbein, Pogg. Ann. Bd. LXII, S. 220. 1844*.

Es ist dies ein Beweis, dass vorzüglich der Wasserstoff, der Sauerstoff aber nur sehr schwach, wenn auch deutlich elektromotorisch wirkt [1]).

Leitet [2]) man dagegen bei dem eben beschriebenen Versuche ozonhaltiges Sauerstoffgas (wie solches auch bei der galvanischen Zersetzung des Wassers erhalten wird) in das Rohr *O* und lässt das Rohr *H* mit saurem Wasser gefüllt, so ist die im Rohre *O* befindliche Platinplatte stark elektronegativ gegen die im sauren Wasser des Rohres *H* befindliche Platte. Indess dauert die Wirkung nicht lange, da die geringe, im Sauerstoff enthaltene Ozonmenge sehr bald durch ihre Verbindung mit dem durch die chemische Wirkung des Stromes am Platinblech ausgeschiedenen Wasserstoff verzehrt wird.

Man kann hierbei, ohne die Resultate dadurch in qualitativer Beziehung zu ändern, das ozonhaltige Sauerstoffgas durch Chlorgas oder Bromdampf und die Flüssigkeit durch Chlor- und Bromwasserstoffsäure ersetzen [3]). Füllt man dann noch die Röhre *H* mit Wasserstoffgas, so addirt sich die elektromotorische Erregung der letzteren zu der durch erstere Gase hervorgerufenen und der galvanische Strom des Elementes wird stärker.

73 Vergleicht man verschiedene Gase auf ihre elektromotorische Wirksamkeit im Gaselement mit einander, so kann man sie mit den Metallen in eine Spannungsreihe ordnen, in welcher jeder folgende Körper elektropositiv gegen die vorhergehenden ist:

Chlor, Brom, Jod, Sauerstoff, Stickoxyd, Kohlensäure, Stickstoff, Metalle, die Wasser für sich nicht zersetzen, Kampher, ätherische Oele, ölbildendes Gas, Aether, Alkohol, Schwefel, Phosphor, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Metalle, die Wasser für sich zersetzen [4]).

Die Körper Jod, Phosphor, ätherische Oele, Schwefel werden hierbei auf ihr Verhalten geprüft, indem man die beiden Röhren mit Stickstoff füllt und die Körper in eine derselben hineinbringt. Sie verdunsten dann und ihre Gase wirken elektromotorisch. Schwefel muss indess dazu erst bis zu seinem Schmelzpunkte erhitzt werden. — Gemenge von Sauerstoff und Wasserstoff verhalten sich, selbst wenn sie nur $^1/_{10}$ Wasserstoff enthalten, in demselben Sinne elektromotorisch wie reiner Wasserstoff [5]).

74 Die beschriebenen Gaselemente bieten insofern eine etwas complicirte Erscheinung dar, als die Gase sowohl auf der Oberfläche der Platinbleche, als in dem sie umgebenden Wasser absorbirt sind. Man kann diese beiden Bedingungen, nach Schönbein, folgendermaassen sondern.

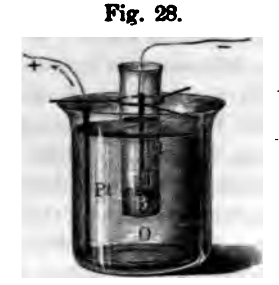
Man senkt in ein Glasgefäss *O* (Fig. 28) eine unten durch eine po-

---

[1]) Vgl. auch de la Rive, Archives de l'El. T. III, p. 525. 1843*. — [2]) Schönbein, Pogg. Ann. Bd. LXXIV, S. 244. 1849*. — [3]) Schönbein, Pogg. Ann. Bd. LXII, S. 220. 1844*. — [4]) Grove, Philos. Trans. 1845, Vol. II, p. 359*. — [5]) Matteucci, Compt. Rend. T. XVI, p. 846. 1843*.

e Wand von Thon oder eine Blase geschlossene Glasröhre *H*, füllt das Gefäss und die Röhre mit schwefelsaurem Wasser und sättigt das Wasser in *H* mit Wasserstoff. Senkt man nun zwei reine, mit dem Galvanometer verbundene Platinbleche in die beiden Abtheilungen *H* und *O*, so erweist sich das Blech in dem mit Wasserstoff beladenen Wasser als elektropositiv gegen das andere. Freilich werden sich hierbei auch die Gase in dem Wasser sehr schnell auf dem Platinblech verdichten. Gold-, Silber-, Kupferbleche zeigen die Erscheinung

Fig. 28.



ıwächer[1]). — Man braucht hierbei nur, statt durch das saure Wasser *H* Wasserstoff hindurch zu leiten, ein Stückchen Zink unter die Bleche demselben zu werfen[2]).

Sättigt man das Wasser in *O* mit Sauerstoff, ohne das Wasser in *H* ändern, so erhält man beim Einsenken der Platinbleche kaum einen om[3]). Dagegen ist ein Platinblech, gesenkt in ozonhaltiges oder mit lor, Brom oder Jod versetztes Wasser stark negativ gegen ein Platinch in reinem Wasser, und noch negativer gegen ein solches in wasserffhaltigem Wasser. — Man kann das Wasser in den beiden Abtheilungen und *O* sehr leicht mit ozonisirtem Sauerstoff und Wasserstoff sättigen, .em man in die beiden Abtheilungen zwei Platinplatten senkt, und sie : den Polen einer Säule verbindet. Das Wasser der Abtheilung *H*, in n das mit dem negativen Pol verbundene Platinblech stand, ist dann : Wasserstoff, das Wasser in *O* mit Sauerstoff beladen. — Der beim Einken reiner, mit dem Galvanometer verbundener Platinplatten in die fässe entstehende Strom dauert indess nur kurze Zeit, da die Gase nur nig in Wasser löslich sind. Lässt man den Strom nur sehr kurze Zeit ·ch das Wasser gehen und taucht statt der Platinplatten Gold-, Silber- ·r Kupferplatten hinein, so erhält man wiederum keinen oder doch nur en schwachen Strom. — Taucht man in das mit Ozon beladene Wasser Platinblech, in das mit Wasserstoff gesättigte einen befeuchteten Gold- ·if, so erhält man gleichfalls keinen Strom. Wohl aber entsteht ein ·her, wenn man die Metallbleche umgekehrt einsenkt. — Es ist dies Beweis, dass die Eigenschaft der Metalle, die Gase auf ihrer Oberhe zu condensiren, eventuell in den allotropischen Zustand überzuren, bei der elektromotorischen Erregung in der Gassäule eine höchst .eutende Rolle spielt, wie dies auch die später mitgetheilten quantita- ·n Bestimmungen ergeben.

Ganz analoge Resultate erhält man, wenn man nur die Metallbleche ; einer dünnen absorbirten Gasschicht beladet. — Verbindet man zwei

[1]) Schönbein, Pogg. Ann. Bd. LVI, S. 135 u. 235. 1842*, Bd. LVIII, S. 361. 3*; Peltier, Bibl. univ. T. XVIII, p. 186. — [2]) Henrici, Pogg. Ann. Bd. LVIII, 384. 1843*. — [3]) Schönbein, l. c.

reine und frisch ausgeglühte Platinbleche mit den Enden des Galvanometerdrathes, senkt das eine von ihnen auf einen Augenblick in Wasserstoffgas, und taucht dann beide in ein Gefäss mit saurem Wasser, so verhält sich das in Wasserstoff gesenkte Blech elektropositiv gegen das reine [1]). — Ebenso ist ein in Chlor, Bromgas oder ozonhaltigen Sauerstoff gesenktes Platinblech negativ gegen ein reines. — Um ein Platinblech für diese Versuche mit Ozon (salpetrichter Säure?) zu beladen, braucht man es nur in den Lichtbüschel zu halten, der durch das Ausströmen der positiven Elektricität aus einer mit dem Condensator der Elektrisirmaschine verbundenen Spitze gebildet wird. — Ein in gewöhnlichem Sauerstoff getauchtes Platinblech ist dagegen gegen ein reines nicht merklich elektromotorisch thätig.

Ein mit Phosphor geriebenes Platinblech verhält sich gleichfalls gegen ein reines Platinblech beim Eintauchen in verdünnte Säure elektropositiv.

75 Alle diese Versuche zeigen deutlich, dass die elektromotorische Kraft der Gaselemente durchaus nicht einer Berührung und chemischen Action zwischen zwei Gasen, z. B. dem Sauerstoff und Wasserstoff, welche sich allmählich in dem sauren Wasser der Elemente lösen und so zusammentreffen sollten, zuzuschreiben ist. Einmal erhält man selbst bei Anwendung von völlig ausgekochtem Wasser und bei Füllung des einen Rohres der Gaselemente allein mit einem Gase eine elektromotorische Erregung. Sodann entsteht gleichfalls in dem Momente, in dem man ein z. B. mit Wasserstoff oder Chlor beladenes und ein reines Platinblech in völlig ausgekochtes Wasser taucht, zwischen beiden Blechen ein Strom [2]). — Es scheint nicht statthaft, auch hier noch die Anwesenheit eines im Wasser absorbirten Gases anzunehmen, welches durch seine chemische Action auf das am Blech condensirte Gas den Strom erzeugt, und der Sitz der elektromotorischen Kraft ist an der Berührungsstelle der mit Gas beladenen Metallplatten und der Flüssigkeit. Diese Platten verhalten sich dann ganz wie andere Metallplatten. Es ist ja auch bekannt, dass namentlich das Wasserstoffgas sich mit Platin wie zu einem Amalgam verbindet und dasselbe durchdringt. Setzt man so eine Platinplatte einer anderen reinen in verdünnter Schwefelsäure gegenüber, und entwickelt auf der Rückseite der ersteren elektrolytisch Wasserstoffgas, so ist die Vorderseite derselben zuerst indifferent gegen die reine Platinplatte und erst mit der Zeit wird sie elektromotorisch positiv [3]). — Die in den Gaselementen erregte elektromotorische Kraft ist somit jedesmal die Summe der Kräfte zwischen den mit Gas umgebenen Platinblechen und der Flüssigkeit.

Bezeichnen wir die durch den Wasserstoff und Sauerstoff an dem Platin gebildeten Schichten mit Pt_H und Pt_O, so würde bei Einsenken

[1]) Vgl. auch Matteucci, Compt. Rend. T. VII, p. 741. 1838*. — [2]) Vgl. Poggendorff, Pogg. Ann. Bd. LVIII, S. 207. 1843*. — [3]) Grove, Mondes T. V, p. 210. 1864. Fortschr. d. Physik 1864. S. 480*.

zweier solcher Platinplatten in verdünnte Schwefelsäure die elektromotorische Kraft sein:

$$E = Pt_H \mid HSO_4 + HSO_4 \mid Pt_O + Pt_H \mid Pt + Pt \mid Pt_O.$$

Denken wir uns zwischen die beiden Platinplatten eine auf beiden Seiten z. B. mit Chlorgas baladene Platinplatte Pt_{Cl} gesenkt, so würde im ersten Moment ein mit den ersten Platten verbundenes Galvanometer keine Aenderung seines Ausschlages zeigen. Es ist mithin, wie bei der Erregung der Metalle durch Flüssigkeiten, die Summe der Erregungen von Pt_H mit Pt_{Cl} und Pt_{Cl} mit Pt_O gleich der Erregung von Pt_H mit Pt_O. Schreiben wir aber die Summe der elektromotorischen Kräfte bei dem Einschieben der Platte Pt_{Cl} völlig aus, so ist sie:

$$E_I = Pt_H \mid HSO_4 + HSO_4 \mid Pt_{Cl} + Pt_{Cl} \mid Pt + Pt \mid Pt_{Cl} + Pt_{Cl} \mid HSO_4 + HSO_4 \mid Pt_O + Pt_O \mid Pt + Pt \mid Pt_H.$$

Offenbar ist in dieser Formel:

$$HSO_4 \mid Pt_{Cl} = - Pt_{Cl} \mid HSO_4 \text{ und } Pt_{Cl} \mid Pt = - Pt \mid Pt_{Cl},$$

so dass diese, in entgegensetzter Richtung wirkenden, elektromotorischen Kräfte sich aufheben müssen und unmittelbar die Gleichheit von E und E_I folgt. Es muss also auch bei den Gassäulen das elektromotorische Gesetz seine Gültigkeit haben.

76 Man hat früher gemeint, dass die Metallplatten der Gaselemente sowohl die Gase, als auch die Flüssigkeit berühren müssten, um Ströme zu erzeugen. Hiergegen sprechen schon die oben citirten Versuche von Schönbein. Wenn trotzdem die gleichzeitige Berührung der Gase und der Flüssigkeit eine bedeutende Wirkung äussert, so liegt dies secundär darin, dass, wenn die Gase nicht direct mit den Metallen in Berührung kommen, sondern nur mit der Flüssigkeit, dieselben viel langsamer durch letztere hindurch sich auf die Oberfläche des Metalles ansammeln, und wenn sie durch den elektrolytischen Process nach der Schliessung verzehrt sind, sich nur langsam ersetzen können. So entsteht z. B. zwischen einer in Wasser befindlichen Platinplatte und einer zweiten, in einem mit Kohlenoxyd gefüllten Glasrohre befindlichen, unten in das Wasser hineinragenden Platte nur sehr langsam ein Strom, wenn der in dem Gase befindliche Theil der Platte lackirt ist, sehr schnell aber, sobald ein unlackirter Theil der Platte über dem Wasser mit dem Gase in Berührung kommt. Da nun aber die Absorption von der Oberfläche ausgeht, so werden die an letzterer mit dem Gase in Contact befindlichen Theile der Platte gegen die tiefer im Wasser befindlichen ebenfalls elektromotorisch wirken und der entstehende Strom das Wasser zersetzen können. Wird z. B. ein Platinstreif durch Kalkwasser hindurch mit seinem oberen Ende in ein mit Kohlenoxydgas gefülltes Glasrohr eingeschoben, so oxydirt sich das Gas an der Platinoberfläche des Wassers durch den aus letzterem elektrolytisch abgeschiedenen Sauerstoff zu Kohlensäure, und es bildet sich auf dem Platinblech ein Absatz von kohlensaurem Kalk.

Werden beide Röhren eines Gaselementes mit Wasserstoff gefüllt, und die Platinplatte in dem einen an ihrem in das Gas hineinragenden Ende lackirt, so erweist sich die unlackirte Platte als stärker elektromotorisch (positiv), als die lackirte, und analog ist die elektromotorische Kraft der ganz mit Wasserstoff umgebenen Platte gegen eine reine Platinplatte, im Verhältniss von 97,5 : 63,6, grösser als die der lackirten Platte [1]).

Ueber die elektromotorischen Kräfte der Gaselemente vergl. ferner die Capitel „Bestimmung der elektromotorischen Kräfte" und „Polarisation".

77 Auch an einem Elektroskop kann man die elektromotorische Erregung der mit Gas bekleideten Platten nachweisen. Legt man, nach E. Becquerel [2]), auf eine auf ein Elektroskop geschraubte Platinplatte eine zweite, die bis auf ihre Berührungsstelle mit der ersten lackirt ist, so erhält man, wenn die Platten längere Zeit an der Luft gestanden haben, beim Trennen derselben keine Anzeige von Elektricitätserregung. Taucht man aber die obere Platte vor dem Versuch in Wasserstoffgas, so wird sie positiv, die mit Luft bekleidete negativ; sie verhält sich zu letzterer wie Zink zu Kupfer. — Werden beide Platten ganz lackirt, so erhält man beim Einsenken der einen in Wasserstoff viel schwächere Wirkungen.

Buff [3]) schraubte ebenso auf ein Elektrometer eine Platinplatte, legte auf sie eine mit verdünnter Schwefelsäure bedeckte Glasplatte, und verband Platin und Schwefelsäure durch einen Platinstreif. Das Platin lud sich mit positiver Elektricität. Hatte sich aber vorher an dem mit der Schwefelsäure in Berührung kommenden Ende des Platinstreifs in einem galvanischen Wasserzersetzungsapparat Wasserstoff entwickelt, so lud sich das Platin negativ. — Gewöhnliches Platin ist also gegen Schwefelsäure elektronegativ, mit Wasserstoff beladenes elektropositiv.

Nach Becquerel würden diese Versuche zu einer Erklärung der Volta'schen Fundamentalversuche führen, indem Zink in der Luft sich mit einer condensirten Sauerstoffhülle umgeben sein kann, da es sich durch dieselbe sogleich oxydirt. Deshalb soll sich Zink zu Platin in der Luft wie mit Wasserstoff bekleidetes Platin verhalten, und so positiv erregt werden. — Ebenso soll Gold in der Luft weniger Sauerstoff condensiren als Platin, und deshalb positiv werden u. s. w. (vergl. indess das Capitel „Theorie der Elektricitätserregung beim Contact heterogener Körper").

78 Aehnliche Ursachen wie die hier behandelten Ströme scheinen die von Becquerel [4]) beobachteten Ströme zu haben, welche einen directen

---

[1]) Beetz, Pogg. Ann. Bd. LXXVII, S. 505. 1849*; Bd. CXXXII, S. 460. 1867*. — [2]) E. Becquerel, Compt. Rend. T. XXII, p. 677. 1846.* — [3]) Buff, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLI, S. 140. 1842*; Arch. de l'El. T. II, p. 226*. — [4]) Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. T. XXIV, p. 342. 1823* u. Traité d'El. T. II, p. 94. 1834*.

ammenhang zwischen den Capillaritätsphänomenen und der Elektriitserregung darthun sollten.

In einen mit dem einen Ende eines Galvanometerdrahtes verbunien Platinlöffel wurde reine, sehr concentrirte Salpetersäure gegossen, l dahinein ein mit dem anderen Ende des Galvanometers verbundener tinschwamm gesenkt. Der Löffel und Schwamm waren vorher sorgig und lange mit Salpetersäure behandelt. Beim Eintauchen entstand Strom von dem Platinschwamm durch die Flüssigkeit zum Platinlöffel, l unmittelbar darauf kehrte sich der erzeugte Strom um und wurde nählich Null. — Verdünnte Salpetersäure giebt nur den ersten Strom, ht die Umkehrung. — Chlorwasserstoffsäure giebt Ströme, welche den ; Salpetersäure erhaltenen gerade entgegengerichtet sind. — Kohlencke, an Stelle des Platinschwammes in verdünnte Schwefelsäure und petersäure getaucht, geben Ströme, die von den Säuren zur Kohle ssen.

Quincke[1]) stampfte Platinschwamm in eine Glasröhre, in die oben Platindrath eingeschmolzen war, und tauchte sie dann in die Flüssigten, die sich in einem Platinschälchen befanden. Es bestätigten sich rbei die Beobachtungen von Becquerel. In reinem Wasser geht der om vom Platinschwamm zur Flüssigkeit, der nachher sich umkehrt, an der Platinschwamm vollgesogen ist. — Taucht man nach einander ei mit den Enden des Galvanometerdrathes verbundene Glasröhren voll tinschwamm in die Flüssigkeiten, so treten dieselben Erscheinungen . Bei Salpetersäure und Wasser geht der Strom vom zuletzt eingechten Schwamm zu der Flüssigkeit, bei Chlorwasserstoffsäure entgegesetzt. Nach dem Vollsaugen des zuletzt eingetauchten Schwammes steht hierbei kein Gegenstrom.

Diese Ströme können nicht durch die Capillarattraction direct hervorufen sein, da sie sonst bei verschiedenen Flüssigkeiten gleiche Richg haben müssten. — Auch sind sie wohl keine Thermoströme, hervorufen durch die Erwärmung des Platinschwammes beim Einsaugen der ssigkeit; denn wenn man nach dem Aufhören der Ströme den in Salersäure eingesenkten Platinschwamm aus der Flüssigkeit herausnimmt, ärmt und wieder einsenkt, erhält man nach Quincke einen schwachen om von der Säure zum Schwamm, der also dem durch das Eintauchen altenen entgegengesetzt ist.

Die Ströme können sehr wohl bedingt sein durch die starke Adhäsion ı Gasen in den Poren des Platinschwammes, wie man auch Ströme ılicher Art erhält, wenn man z. B. eine gereinigte und eine längere t mit der Luft in Berührung gewesene Platinplatte oder zwei Platintten nach einander in eine Flüssigkeit taucht. Es zeigt sich dann, ilich entgegengesetzt den obigen Angaben, sowohl in Salpetersäure l Wasser, wie auch in Chlorwasserstoffsäure ein Strom in der Flüssig-

[1]) Quincke, Pogg. Ann. Bd. CVII, S. 9. 1859*.

keit zu der gereinigten Platte. Indess könnte bei den hier betracht
Strömen wohl durch die katalytische Wirkung des Platinschwammes
Zersetzung der Chlorwasserstoffsäure erfolgt sein, welche die umgek
ten Erscheinungen wie die übrigen Flüssigkeiten zeigt.

Ist das an dem Platinschwamm condensirte Gas nach dem Vollsau
des Platinschwammes verzehrt, so tritt der Gegenstrom ein. Er k
nicht durch eine Polarisation des Platins vermittelst des ersten Str
verursacht sein, da er hierzu viel zu stark und andauernd ist. Vieln
beruht er wohl unmittelbar auf dem verschieden elektromotorischen
halten des Platinschwammes und gewöhnlichen Platins gegen die Flü
keiten.

Zweites Capitel.

Apparate.

79 Wir beschreiben jetzt einige der am häufigsten bei galvanischen Versuchen angewendeten Hülfsapparate. — Um die Metallplatten der Säule mit anderen, der Wirkung des Stromes ausgesetzten Körpern zu verbinden, bedient man sich am zweckmässigsten der Kupferdräthe, sowohl wegen ihrer grossen Biegsamkeit, als auch wegen ihres verhältnissmässig geringen Leitungswiderstandes. Sollen die Leitungsdräthe nicht unter sich oder mit anderen Körpern in metallische Berührung kommen, so werden sie mit einem nicht leitenden Ueberzug von Seide oder auch Baumwolle, den man überdies mit Schellack oder Bernsteinfirniss lackirt, oder mit Kautschuk oder Guttapercha bekleidet.

Um die Leitungsdräthe mit den Metallplatten der Säule und untereinander zu verbinden, bediente man sich früher ganz allgemein der Quecksilbernäpfe, in welche die amalgamirten Enden der Dräthe eingesenkt wurden. Obgleich diese Verbindung die sicherste ist, so ist sie doch höchst lästig wegen des unvermeidlichen Verspritzens des Quecksilbers. Deshalb benutzt man jetzt meist die sehr praktischen von Poggendorff [1]) angegebenen Klemmschrauben, welche, jenachdem Bleche oder Dräthe untereinander verbunden werden sollen, die beigezeichneten verschiedenen Formen Fig. 29 bis 33 (a. f. S.) erhalten. Es ist zweckmässig, die Klemmschrauben aus Kupfer, in welches messingene Schräubchen eingesetzt sind, anzufertigen, da Klemmschrauben von Messing leicht brechen, Eisenschrauben zu leicht rosten. Fig. 33 a stellt eine Klemmschraube nach Paalzow dar, die namentlich wegen ihrer allseitig abgerundeten Form zur Verbindung der Leitungen bei starken elektrischen Spannungen, z B. für Reibungselektricität, zweckmässig ist.

Sollen Dräthe, deren Diameter wesentlich kleiner ist, als der der Löcher der Klemmen, in letztere eingeklemmt werden, so löthet man ihre Enden entweder an dickere in die Löcher hineinpassende Dräthe an, oder schiebt über sie entsprechend dicke Metallröhrchen, die an der

[1]) Poggendorff, Pogg. Ann. Bd. XLIX, S. 39. 1840*.

einen Seite aufgeschnitten sind und durch das Festschrauben in der Klemmschraube sich fest gegen die Dräthe anlegen.

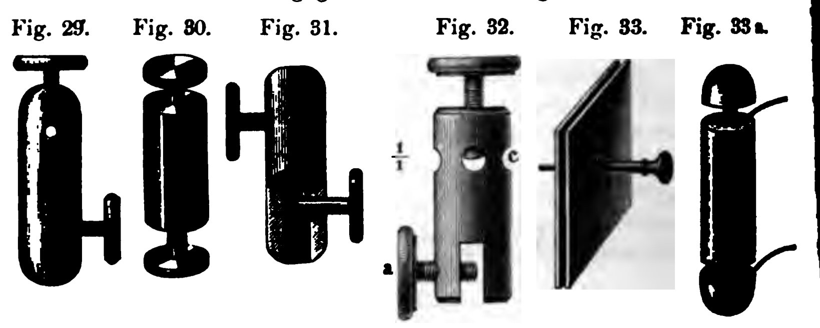
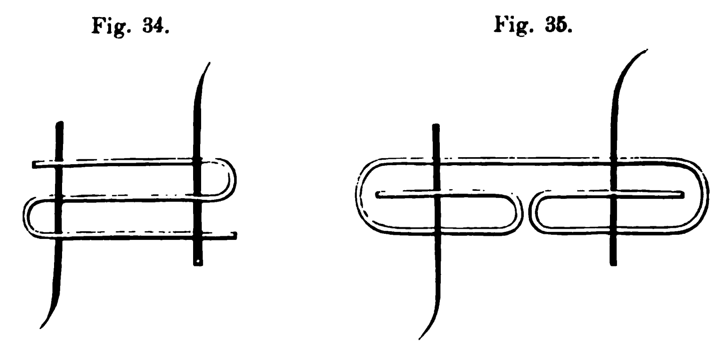


Fig. 29. Fig. 30. Fig. 31. Fig. 32. Fig. 33. Fig. 33a.

Vor der Verbindung der Bleche und Dräthe durch diese Klemmen müssen die Berührungsflächen stets sorgfältig gereinigt werden.

Wo es nicht auf eine sichere Verbindung ankommt, leisten auch die aus Drath gebogenen, von Nörrenberg angegebenen Federklemmen (Fig. 34 und 35) gute Dienste.

Fig. 34. Fig. 35.



80 Um einen Stromkreis leicht öffnen und schliessen zu können, oder auch in den Stromkreis eine Nebenleitung von sehr geringem Widerstand einzuführen, kann man sich entweder zweier Quecksilbernäpfchen bedienen, die auf einem Brett befestigt und mit den Enden der Leitung verbunden sind, und in die man die Enden eines Metallbügels einlegen kann, oder auch sehr bequem des folgenden, von E. du Bois-Reymond angegebenen Schlüssels.

Eine Schraubenzwinge von Holz oder Metall (Fig. 36 a. f. S.) trägt oben ein Brettchen *a*, auf dem die mit Klemmschrauben versehenen Messingklötzchen *b* und *c* befestigt sind, welche die zu verbindenden Enden der Leitungsdräthe aufnehmen. Ein an dem Klötzchen *c* drehbarer Hebel *d* von Messing lässt sich an einem Griff von Elfenbein zwischen die beiden Metallklötzchen *b* und *c* legen oder in die Höhe heben.

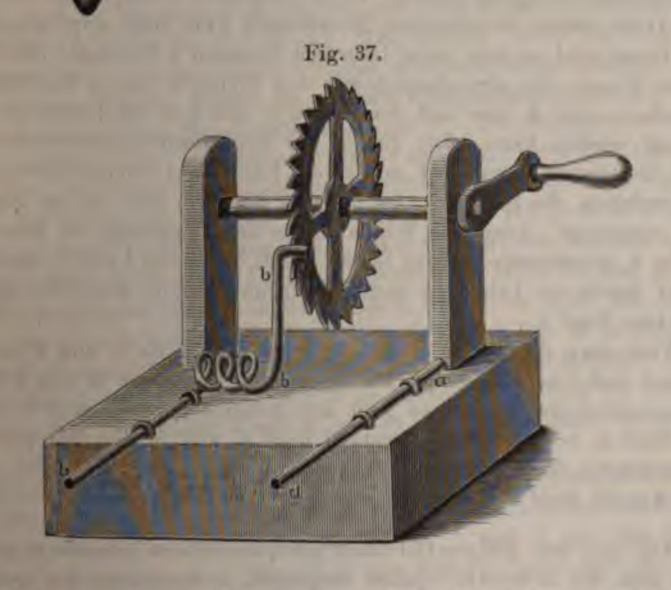
Um einen Strom zu wiederholten Malen schnell hinter einander zu schliessen und zu öffnen, bedient man sich eines Zahnrades (Fig. 37) von Metall, welches auf eine, auf metallenen Pfeilern ruhende Axe von Metall aufgesetzt ist. Einer dieser Pfeiler wird durch den Drath *a* mit dem einen Ende der Leitung verbunden. Ein Drath *b*, der zum anderen Ende der Leitung führt, federt gegen die Zähne des Rades, bei dessen Drehung der Stromkreis sich abwechselnd öffnet und schliesst.

Fig. 36.



Um das unregelmässige Schwingen des federnden Drathes und das dabei eintretende unangenehme Geräusch zu vermeiden, kann man den Zwischenraum zwischen den Zähnen des Rades mit Holz, Elfenbein oder Horn auslegen.

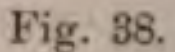
Fig. 37.

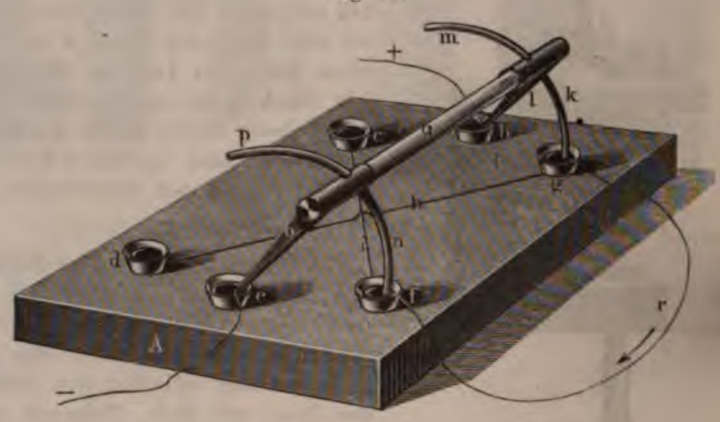


81 Es ist zuweilen nöthig, in einem Theile der Leitung die Richtung des denselben durchfliessenden Stromes plötzlich umzukehren. Es sind hierzu eine ganze Reihe von Apparaten angegeben, welche man mit dem

Namen **Commutator**, **Gyrotrop** oder **Stromwender** bezeichnet. Wir beschreiben nur einige der einfachsten derselben.

Der **Gyrotrop von Pohl**[1]) (Fig. 38) besteht aus einem Brett *A*, in welchem sechs Quecksilbernäpfe *bcdefg* befestigt sind. Die Näpfchen


Fig. 38.



g und *d* und *c* und *f* sind durch die Dräthe *h* und *i* verbunden, welche einander nicht berühren dürfen. In die Näpfchen *b* und *e* sind die mittleren Arme zweier dreiarmiger Metallbügel *klm* und *nop* eingesetzt. Beide Bügel sind an dem nicht leitenden Glasstab *q* befestigt. Sie bilden so eine Wippe, die abwechselnd mit den Enden *m* und *p* der Bügel in die Löcher *c* und *d*, oder mit den Enden *n* und *k* in die Löcher *f* und *g* eingelegt werden kann. Die Enden der Leitungsdräthe der Säule werden in die Quecksilbernäpfe *b* und *e*, die Enden des Theiles der Leitung *r*, in welchem die Richtung des Stromes wechseln soll, in die Näpfe *f* und *g* eingelegt. Liegt die Wippe wie in der Zeichnung, so fliesst der z. B. in *b* eintretende positive Strom durch die Arme *l* und *k* und Napf *g* direct durch die Leitung *r* zum Napf *f* und von da durch die Arme *n* und *o* zum Napf *e*.

Wird aber der Bügel umgelegt, dass die Arme *k* und *n* aus den Näpfen *g* und *f* herausgehoben sind und dafür die Arme *m* und *p* in die Näpfe *c* und *d* eintauchen, so geht der positive Strom durch *l* und *m* nach Napf *c*, von da durch Drath *i* nach *f*, und in der dem Pfeil entgegengesetzten Richtung durch die Leitung *r* nach Napf *g*, von da durch Drath *h* nach Napf *d* und durch die Arme *p* und *o* nach *e*.

82 Will man den lästigen Gebrauch des Quecksilbers vermeiden, welches indess doch den sichersten Schluss vermittelt, so kann man den Gyrotrop in mannigfacher Weise abändern.

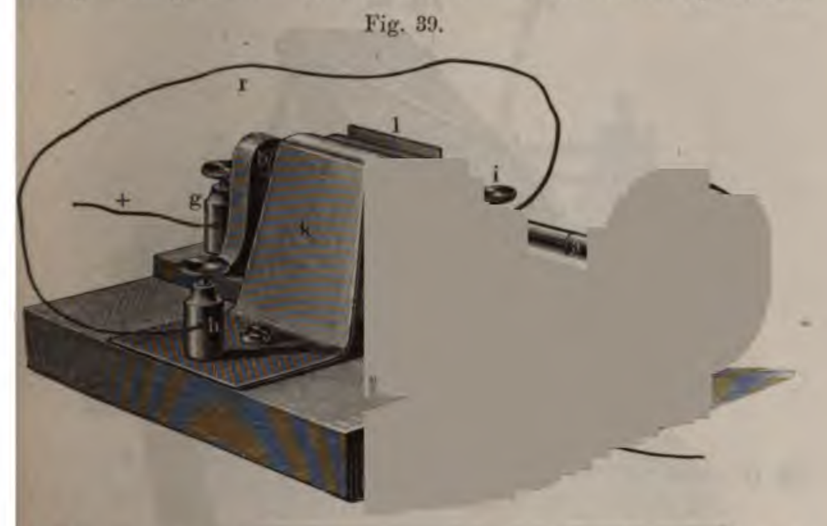
---

[1]) Pohl, Kastner's Archiv Bd. XIII, S. 49. 1828.

Sehr einfach ist der nach dem Princip des Vierweghahnes construirte yrotrop von Ruhmkorff (Fig. 39).

Auf eine Axe *ab* von Metall ist ein Cylinder *c* von Elfenbein aufsetzt, auf dem zwei vorspringende Wülste *d* und *e* von vergoldetem essing befestigt sind. Die Axe *ab* ist in der Mitte des Cylinders *c*

Fig. 39.



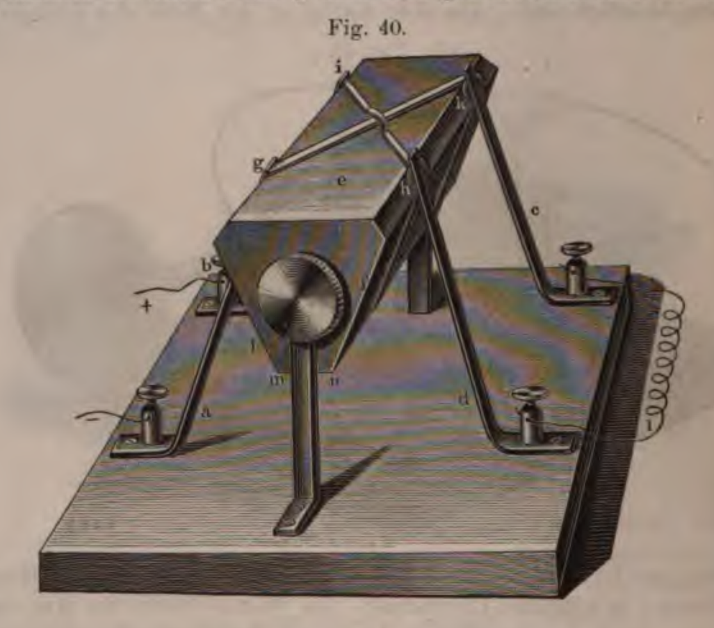
getheilt, und ihr vorderes Ende *a* steht mit dem Wulst *d*, ihr hinteres *b* mit Wulst *e* in leitender Verbindung. Die beiden Theile der Axe communiciren durch ihre metallischen Lager mit den Klemmschrauben *f* und *g*. Gegen den Cylinder federn die mit den Klemmschrauben *h* und *i* verbundenen vergoldeten Messingbleche *k* und *l*. Die Klemmen *f* und *g* werden mit den Polen der Säule, *h* und *i* mit den Enden der Leitung *r* verbunden, in der die Stromesrichtung wechseln soll. Steht der Cylinder wie in der Zeichnung, so geht der positive Strom von *g* durch *b* nach *e* und durch Blech *l* zur Leitung *r* von Klemme *i* zu der Klemme *h*; von da durch Blech *k*, Wulst *d*, Axe *a* zu Klemme *f*. Wird die Axe gedreht, dass Wulst *d* gegen Blech *l* und *e* gegen *k* federt, so geht der positive Strom von *g* zu *b*, von da zu *e* und durch *k* nach *h*, von da in entgegengesetzter Richtung wie vorher durch die Leitung zu Klemme *i*, und lurch Blech *l*, Wulst *d* und Axe *a* zu Klemme *f*. Wird die Axe *a* so edreht, dass die Wülste *e* und *d* gerade oben und unten sich befinden, o ist der Strom unterbrochen.

Durch grosse Uebersichtlichkeit zeichnet sich Hörmann's Gyrorop [1]) aus. Er besteht aus vier Federn *abcd*, von denen *a* und *b* durch lemmschrauben mit den Polen der Säule; *c* und *d* mit der übrigen eitung verbunden sind. Zwischen den Federn dreht sich ein sechs-

[1]) Hörmann, Pogg. Ann. Bd. CXXVII, S. 638. 1864*.

seitiges Prisma von hartem Holz oder Kautschukmasse, dessen breitere Seiten e und f mit parallelen, resp. gekreuzten Blechstreifen belegt sind, die in den auf den schmalen Seiten befestigten Metallknöpfen $ghik$ endigen. Je nachdem die Seiten e oder f nach oben gekehrt sind, sind die Federn

Fig. 40.



ab und cd direct oder über Kreuz verbunden und die Stromesrichtung in der Leitung l wechselt. Liegt die schmale Seite mn des Prismas oben, so ist dieselbe unterbrochen.

Auch der Gyrotrop von Reusch[1]) (Fig. 41) ist empfehlenswerth. Um eine Axe A bewegt sich durch einen Hebel b ein Cylinderausschnitt von Holz I, auf welchem metallene Leisten cc_1 und dd_1 aufgeschraubt sind, welche, wie die Figur zeigt, mit einander nicht in Verbindung stehen. Auf zwei, zu den Seiten des so vorgerichteten Apparates befindlichen Holzständern stehen die vier Klemmschrauben $efgh$, welche die gleichnamigen auf dem Cylinderausschnitt schleifenden Federn tragen. e und f werden mit den Polen der Säule, g und h mit den Enden der Leitung r verbunden. Steht der Cylinderausschnitt I wie in der Zeichnung, so geht der Strom direct von e nach der Metallleiste c, und durch die Feder und Klemme g in der Richtung des Pfeiles durch die Leitung r über h und d nach f. Wird aber der Hebel b so umgelegt, dass Ausschnitt I statt auf der Holzleiste l, auf der Leiste m ruht, so geht der Strom durch Klemm

---

[1]) Reusch, Pogg. Ann. Bd. XCII, S. 651. 1854*.

und Feder e und die Leiste $c c_1$ in die jetzt auf dem Ende c_1 schleifende Feder h und so durch die Leitung r in entgegengesetzter Richtung wie

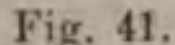
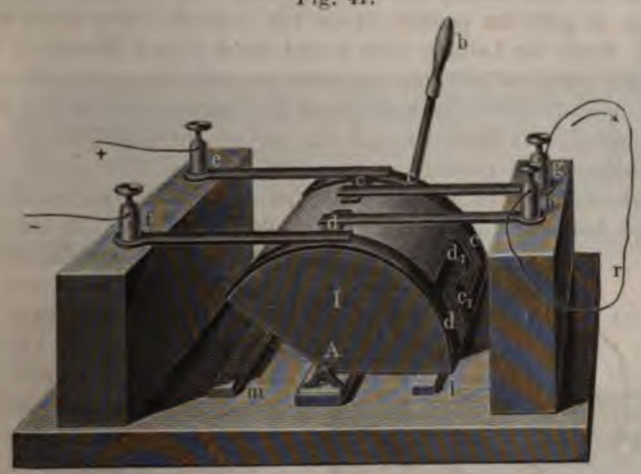


Fig. 41.

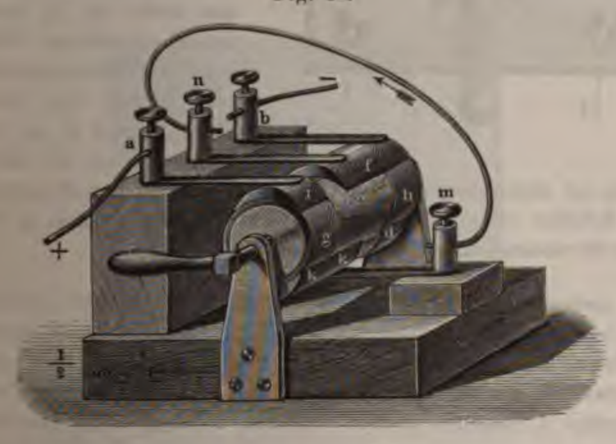


vorher; von da durch die Klemme und Feder g zu dem Ende d_1 der Leiste $d d_1$, und endlich durch diese nach Feder und Klemme f.

Ein dem beschriebenen ähnlicher Gyrotrop ist der folgende.

Auf einen durch eine Kurbel drehbaren Holzcylinder (Fig. 42)

Fig. 42.

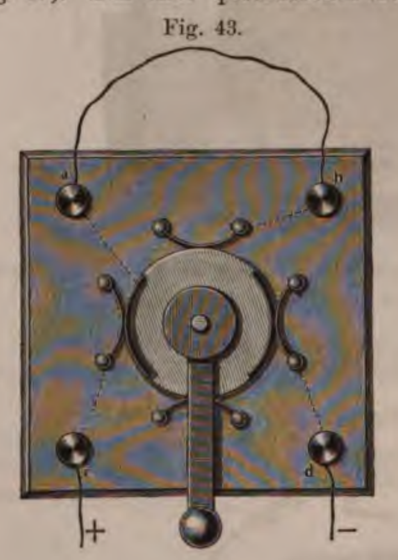


sind an beiden Enden Metallringe g und h aufgesetzt, welche an diametral gegenüberstehenden Stellen die Wülste i, k und d, f von Metall tragen. Die Wülste i und d haben nur die Breite der Ringe, f und k laufen aber der Länge des Holzcylinders nach über seine Mitte hinaus fort. Federn,

welche mit den Klemmschrauben *a*, *n*, *b*, *m* verbunden sind, schlei
den Wülsten; *a* und *b* werden mit den Polen der Säule, *m* und
den Enden der Schliessung verbunden. Liegt der Cylinder wie
Zeichnung, so geht der positive Strom von *a* durch *i* über *g* und
m, von da durch die Leitung nach *n* und durch *f* nach Klemme *b*.
der Cylinder aber um 180 Grad gedreht, so geht der positive Str
a nach *k*, von da direct nach *n*, durch die Leitung nach *m* und
h und *d* nach *b*. — Wird der Cylinder nur um 90 Grad gedreht,
der Schliessungskreis geöffnet.

Zweckmässig ist auch die Construction des Gyrotrops von G
(Fig. 43). Auf einer quadratischen Holzplatte von etwa 15 Cen
Seite dreht sich in de
eine kreisförmige nic
tende Scheibe vermittel
Griffes. Im Kreise her
die Scheibe stehen acht
Kupferstifte, von de
zwei durch einen geg
Scheibe federnden
streifen und ausserde
den Klemmschrauben
verbunden sind. Die
ist an zwei diametral
überliegenden Stelle
Kupferstreifen belegt,
was mehr als $^1/_4$ ihre
fanges einnehmen. Ve
man die Klemmschrau
und *b* mit den Pole
Säule, *c* und *d* mit d
tung und ist die Sch

Fig. 43.



der in Fig. 43 angegebenen Stellung, so ist der Strom unterbrochen.
man die Scheibe vermittelst ihres Griffes im Kreise herum, so w
dabei die Stromesrichtung in der Leitung [2]).

83 Ein anderer einfacher Gyrotrop ist der von Dujardin [3]) (Fi
Auf einem Brett *A* sind zwei mit den Polen der Säule verb
Klemmschrauben *b* und *c* aufgestellt. Um diese drehen sich zw
ihnen metallisch verbundene Metallstreifen *d* und *e*, welche dur
Elfenbeinstück *k* einander parallel erhalten werden. Die Metalls

---

[1]) Gruel, Dingler's Journ. Bd. CLXXII, S. 132. 1864. Carl, Rep. Bd. I,
1866*. — [2]) Aehnliche Constructionen bei den Gyrotropen von Siemens und
(Schellen, Telegraph. 4. Aufl. S. 46. 1867*) und einzelnen französischen Gy
(Jamin, Traité de physique). — [3]) Dujardin, Ann. de Chim. et de Phys. [3
p. 110; Pogg. Ann. Bd. LX, S. 407. 1844*.

gen mit ihren vergoldeten Enden auf einem kleinen Kreise *g* von vergoldetem Kupfer oder Platin, und auf dem einen Ende des Halbkreises *fl*

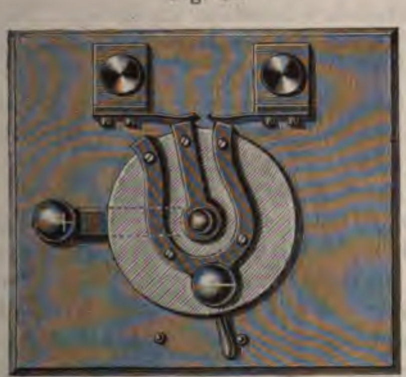
Fig. 44.



von gleichem Metall. Der Kreis *g* und Halbkreis *fl* sind mit den Klemmen *h* und *i* durch Dräthe verbunden, welche unter einander nicht in leitender Verbindung stehen. In die Klemmen werden die Enden der Leitung *r* eingefügt. Liegen die Metallstreifen wie in der Zeichnung, so geht der positive Strom von *b* durch *e* nach Kreis *g*, und durch *i* und die Leitung *r* in der Richtung des Pfeiles zum Halbkreis *lf*, von da durch *d* nach *c*. Werden die Streifen aber so geschoben, dass das Ende von *e* auf dem Ende *l* des Halbkreises, das Ende von *d* auf *g* ruht, so ist die Richtung des Stromes in der Leitung *r* umgekehrt.

Die Construction des diesem Commutator ähnlichen Gyrotrops von Bertin[1]) (Fig. 45) ergiebt sich unmittelbar aus der Zeichnung.

Fig. 45.

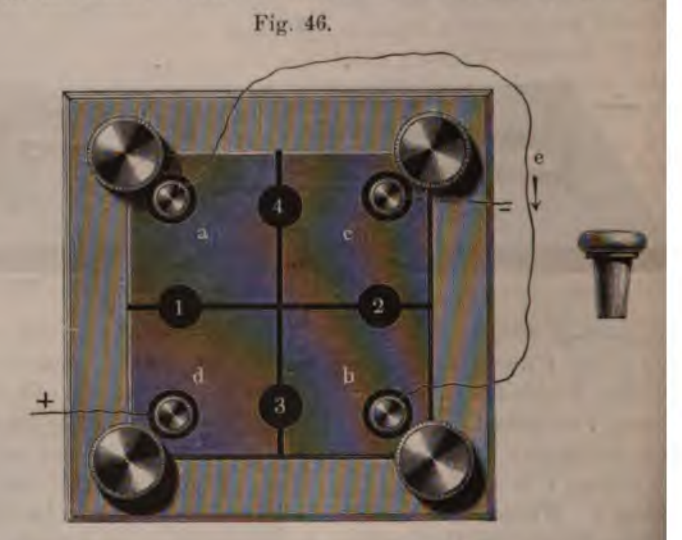


Namentlich für Telegraphenleitungen wird häufig der Stöpselumschalter (Fig. 46) benutzt. Derselbe besteht aus vier auf einem Brett von Holz oder Kautschukmasse befestigten Metallplatten *a*, *b*, *c*, *d*, von denen *c* und *d* mit den Polen der Säule, *a* und *b* mit der Leitung durch

[1]) Bertin, Nouveaux Opuscules de Physique. p. 46. Strassburg 1865*.

Klemmschrauben verbunden sind. Zwischen die Platten lassen sic Metallstöpsel einsetzen. Werden dieselben in die Löcher 1 und 2 ei

Fig. 46.



gefügt, so geht der Strom in der Leitung von a nach b; werden sie in die Löcher 3 und 4 eingefügt, in umgekehrter Richtung.

Es hat keine Schwierigkeit, eine grosse Menge Abänderungen an diesen Apparaten vorzunehmen, und es sind noch manche, zum Theil sehr sinnreiche Constructionen [1]) derselben angegeben. Die hier angeführten Apparate möchten sich besonders durch ihre Einfachheit empfehlen.

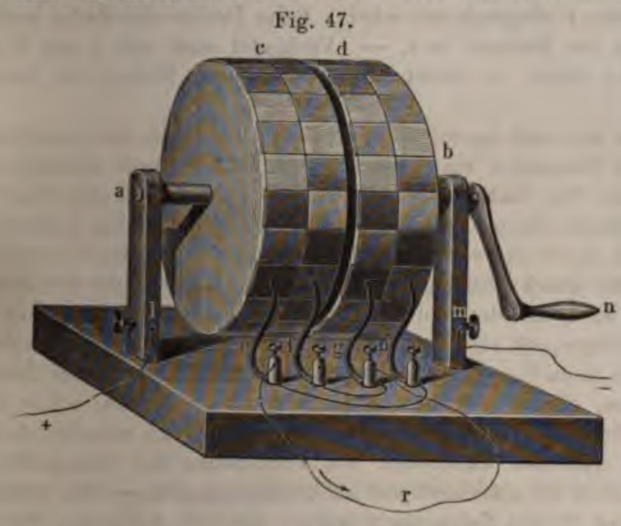
84 Will man die Stromesrichtung oft hintereinander in einem Theile de Schliessung wechseln lassen, so kann dazu der Gyrotrop von Gruel un auch folgende Vorrichtung (Fig. 47) dienen [2]).

Auf eine, in der Mitte durch eine nicht leitende Schicht durchbr chene und in metallenen Lagern laufende, metallene Axe ab sind zw Metallräder c und d aufgesetzt, deren Ränder abwechselnd mit zw Reihen von nicht leitenden Segmenten von Holz, Horn, Elfenbein au gelegt sind. Gegen die Räder schleifen die mit den gleichnamig Klemmschrauben verbundenen Federn $efgh$, von denen e und h, f und leitend verbunden sind. Zwischen den Klemmschrauben e und g wi

[1]) De Fauconpret, Ann. de Chim. et de Phys. [3] T. XXXVI, p. 165. 1851 Pogg. Ann. Bd. LXXXVIII, S. 590;* Knorr, Pogg. Ann. Bd. XC, S. 177. 185 Billet, Ann. de Chim. et de Phys. [3] T. XLII, p. 168. 1854*; Clarke, Sillim Journ. Vol. XXXIII, p. 224; Dove's Rep. Bd. VIII, S. 32*; Oersted u. Etter, Feilitz Fernewirkungen S. 15*; Daguin, s. dessen Traité element. de physique p. 629; Kuh s. dessen angewandte Elektricitätslehre S. 397. 1866*; Carl, Pogg. Ann. Bd. CXXV S. 640. 1864* u. s. f. Vgl. auch Carl's Repert. Bd. IV, S. 342. 1868*. — [2]) Aehnl wie Jacobi, Pogg. Ann. Bd. XXXVI, S. 366. 1835*.

der Theil *r* der Leitung, in welcher der Strom sich umkehren soll, eingefügt. Man verbindet die Pole der Säule durch die Klemmschrauben *l*

Fig. 47.

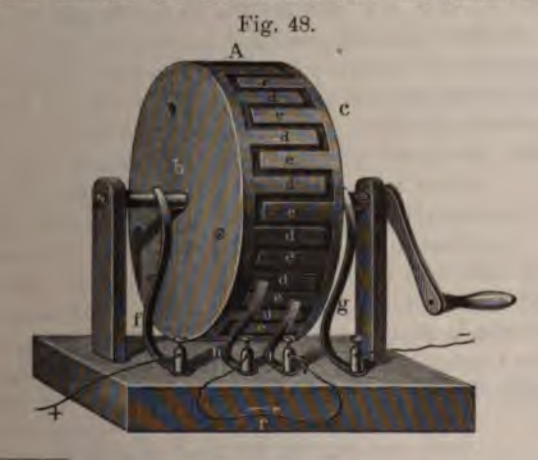


und *m* mit den metallenen Lagern der beiden Hälften der die Metallräder *c* und *d* tragenden Axe. Beim Drehen der Räder durch die Kurbel *n* wechselt dann die Stromesrichtung in *r*.

85 Ein ähnlicher Apparat ist Poggendorff's Inversor [1]).

Ein Holzrad *A* (Fig. 48) ist beiderseits mit Kupferplatten, *b*, *c*, belegt, von denen abwechselnd Kupferstreifen, *d*, *e* über die Peripherie des Rades übergreifen. Die Platten *b*, *c* sind mit den beiden, von einander isolirten Hälften der metallenen Axe des Rades *A* verbunden.

Fig. 48.



[1]) Poggendorff, Pogg. Ann. Bd. XLV, S. 385. 1838*.

Gegen letztere schleifen die mit den Polen der Säule verbundenen Fe f, g; gegen die Peripherie des Rades A die Federn h, i, zwischen d die Leitung r eingeschaltet wird. Beim Drehen des Rades wechsel Richtung des Stromes in r. — Verbindet man nur f und h mit Polen der Säule, so dient der Apparat beim Drehen als Stromu brecher.

Man hat auch mannigfache Apparate erfunden, um schnell eine zahl von Elementen einer Säule hintereinander und nebeneinande verbinden. Sie sind meist dem Principe nach der, in dem Capitel I risation beschriebenen Wippe von Poggendorff analog construirt. verbindet meist die von den Polen der einzelnen Elemente ausgehe Dräthe mit Quecksilbernäpfen oder Klemmschrauben, die auf einem B befestigt sind, und die man durch verschiedene, auf die eine oder an Art eingelegte, oft zusammen an einem Schieber befestigte Kupferdr verbinden kann [1]). Diese Apparate sind indess wenig zur Anwend gekommen, einmal weil man selten in den Fall kommt, solche Umä rungen der Schliessung sehr schnell vornehmen zu müssen, dann a weil die Apparate namentlich bei Vermeidung der Quecksilberver dungen meist zu complicirt und zu kostbar werden. — Wir werden n an anderen Stellen Gelegenheit haben, ähnliche Apparate, die zu v schiedenen Zwecken dienen, zu beschreiben.

[1]) Bothe, Pogg. Ann. Bd. CIX, S. 383. 1860*. Carl, Carl's Repert. Bd. II, S. 1867*. Stöhrer (Pachytrop), Müller's Phys. 7. Aufl. Bd. II, S. 220. 1868*.

Drittes Capitel.

Ohm'sches Gesetz.

I. Experimentelle Ableitung des Ohm'schen Gesetzes.

86 Wir haben uns schon früher (§. 33) ein Maass für die Stärke und Intensität eines galvanischen Stromes gebildet, indem wir sie der in der Zeiteinheit durch den Strom zersetzten Wassermenge proportional setzten. Wir gaben an, dass die Ablenkung einer Magnetnadel durch einen um sie herumgeleiteten Strom in der Tangentenbussole gleichfalls ein Maass für seine Intensität abgiebt, indem letztere innerhalb gewisser Grenzen der Tangente des Ablenkungswinkels der Nadel direct proportional ist.

Es ist nun nöthig zu untersuchen, wie sich die Intensität des Stromes in seinem gesammten Schliessungskreise vertheilt, und in welcher Weise dieselbe abhängig ist von der Grösse der elektromotorischen Erregung und der Natur der vom Strome durchflossenen Leiter.

Wir betrachten zuerst nur solche Schliessungskreise, bei denen der Strom einen einzigen ungetheilten Weg durchläuft, und bei denen der Querschnitt jedes einzelnen Leiters constant bleibt.

Die Intensität des galvanischen Stromes in verschiedenen Theilen seiner Leitung ist überall dieselbe.

Schon Barlow[1]) hatte gezeigt, dass eine über der Mitte oder den Enden eines 838 Fuss langen, mit den Polen einer Säule verbundenen Drathes aufgehängte Magnetnadel gleich stark abgelenkt wurde.

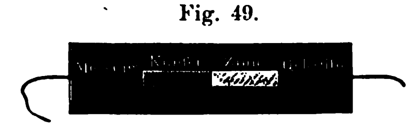
Ausführlicher hat den aufgestellten Satz indess Fechner[2]) bewiesen. Er höhlte in einem Brett (Fig. 49) eine schmale Rinne aus, legte in

---

[1]) Barlow, Schwgg. Journ. Bd. XLIV, S. 367. 1825*. — [2]) Fechner, Maassbestimmungen, S. 27. 1831*. (S. auch Becquerel, Ann. de Chim. et Phys. T. XXXII, p. 428. 1826*.)

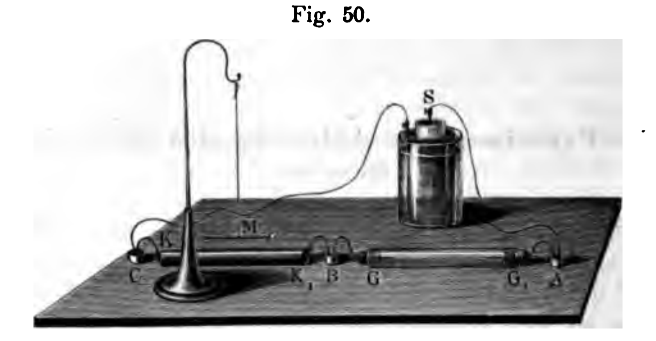
dieselbe aneinander gelöthete Blechstreifen von verschiedenem Metall und verschiedener Breite, und füllte einen Theil der Rinne mit Quecksilber. Er stellte das Brett so auf, dass die Rinne von Ost nach West lief, und schaltete die in ihr befindlichen Körper in den Kreis der Säule ein. Hängte er eine Magnetnadel, deren Länge gegen die Breite der Streifen gross war, in gleichem Abstande über den einzelnen Streifen auf, so nahm ihre, ohne Einwirkung des Stromes beobachtete Schwingungsdauer über allen Streifen um gleich viel zu.

Fig. 49.



Leitet man den Strom einer Säule S (Fig. 50) zu den in der Nord-Südlinie liegenden Quecksilbernäpfen A und C, schaltet sodann zwischen

Fig. 50.



den Quecksilbernäpfen C und B einen etwa einen Centimeter dicken und 20 bis 30 Centimeter langen Kupferstab KK_1, zwischen B und A eine mit Kupfervitriollösung oder verdünnter Schwefelsäure gefüllte Glasröhre GG_1 von denselben Dimensionen wie der Kupferstab, in deren Enden Kupferdräthe hineinragen, und hängt über dem Stab KK_1 eine Magnetnadel M auf, so wird dieselbe aus ihrer Ruhelage abgelenkt. Diese Ablenkung bestimmt man am besten durch Beobachtung des Spiegelbildes einer Scala in einem an der Magnetnadel befestigten Spiegel vermittelst eines gegenübergestellten Fernrohres (vgl. im Capitel Magnetismus). Vertauscht man jetzt die Lage des Kupferstabes und der Glasröhre, so dass letztere unter der Magnetnadel zu liegen kommt, so zeigt dieselbe die gleiche Ablenkung wie vorher. Dieser einfache Versuch genügt, um zu zeigen, dass auch in den, in den Stromkreis eingefügten Flüssigkeiten die Intensität des Stromes dieselbe ist, wie in den von ihm durchströmten festen Leitern.

Dasselbe Resultat ist von Kohlrausch[1]) auf einem viel umständlicheren und mühevolleren Wege bestätigt worden. Er füllte einen

---

[1]) Kohlrausch, Pogg. Ann. Bd. XCVII, S. 401. 1856*.

parallelepipedischen Kasten, dessen Längsrichtung mit der des magnetischen Meridians zusammenfiel, mit Kupfervitriollösung oder verdünnter Schwefelsäure, und brachte an den beiden schmalen Seiten des Kastens verticale Platten von Kupfer an, von deren Mitte aus zwei dünne horizontale Kupferdräthe in der Richtung des magnetischen Meridians zu den Zimmerwänden liefen. Ueber der Mitte des Kastens und drei Meter davon, über dem Drath, waren zwei Magnete aufgehängt, deren Stellung durch die oben angedeutete Spiegelablesung bestimmt wurde. Die Enden der horizontalen Dräthe waren an den Zimmerwänden erst vertical bis zur Höhe der Magnete und dann horizontal weiter bis zu einer sehr entfernten galvanischen Säule geleitet. Eine complicirte Rechnung gestattete zu bestimmen, wie gross die Ablenkungen der Magnete durch die Einwirkung des Stromes in dem Drath und in der Flüssigkeit des Kastens sein mussten, wenn in beiden die Gesammtintensitäten der Ströme gleich gross wären. Die Beobachtungen bewiesen, wie zu erwarten war, die Richtigkeit dieser Voraussetzung.

Auch in den Flüssigkeiten des den Strom erzeugenden Elementes hat derselbe die gleiche Intensität, wie in den übrigen Theilen der Leitung. — Um dies zu beweisen, ersetzt man z. B. die Glasröhre GG_1 des Apparates (Fig. 50) durch eine andere Glasröhre von denselben Dimensionen, welche in der Mitte durch eine Wand von porösem Thon in zwei gleiche Hälften getheilt ist. Man füllt die eine Hälfte mit Kupfervitriollösung und schliesst sie durch einen Kork, an welchem im Innern des Rohres eine Kupferplatte vermittelst eines, durch denselben hindurchgehenden Kupferdrathes befestigt ist. Ebenso füllt man die andere Hälfte des Rohres mit verdünnter Schwefelsäure und schliesst sie durch einen ähnlichen, mit einer amalgamirten Zinkplatte versehenen Kork. Man legt dieses so vorgerichtete Daniell'sche Element an die Stelle der Glasröhre GG_1 zwischen die Quecksilbernäpfe A und B, verbindet die Näpfe A und C direct durch einen Drath, und beobachtet die Ablenkung der Magnetnadel M. Bei Vertauschung der Lage des Kupferstabes KK_1 und der des Elementes bleibt die Ablenkung der Magnetnadel M ungeändert.

87 Wir untersuchen nun zunächst empirisch, in welcher Abhängigkeit die Intensität des Stromes steht:

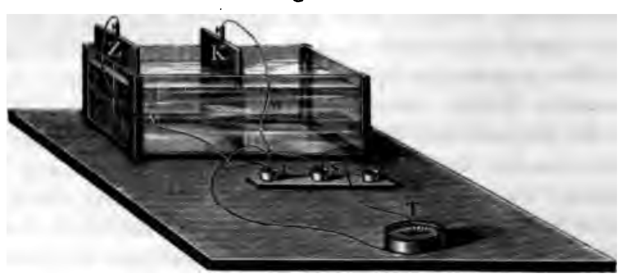
1) von dem Wege, welchen die Elektricitätsmengen in ihm zu durchlaufen haben;

2) von den in seinem Schliessungskreise wirkenden elektromotorischen Kräften.

Zu dem Ende stellen wir in zwei in einem parallelepipedischen Kasten A (Fig. 51 a. f. S.) eingeschnittene Kerbe eine Kupfer- und eine amalgamirte Zinkplatte K und Z parallel einander gegenüber auf. Die Platten tragen oben Klemmschrauben. Wir füllen den Kasten bis zu einer bestimmten Höhe mit verdünnter Schwefelsäure. — Wir verbinden die

Enden des Leitungsdrathes einer Tangentenbussole *T* mit den beiden Quecksilbernäpfen *r* und *s*, und verbinden die Quecksilbernäpfe *r* und *s* mit *Z* und *K* durch die Kupferdräthe *v* und *w*, welche eben so dick sein mögen, wie der Drath der Tangentenbussole.

Fig. 51.



Wir bestimmen möglichst schnell, ehe sich durch die chemische Wirkung des so entstehenden galvanischen Stromes die Wirksamkeit des Elementes *A* ändert, den Ausschlag der Nadel der Bussole *T*, und so die Intensität des Stromes.

Wir verändern jetzt den Kreis des Stromes, indem wir die Kupferplatte *K* an eine andere Stelle in den Kasten *A* einsetzen, so dass sie *n*mal so weit von der Zinkplatte entfernt ist, als vorher. Zugleich senken wir das Ende des Drathes *w* statt in den Quecksilbernapf *s*, in den Napf *t* ein, und senken in *s* und *t* die Enden eines Kupferdrathes, der ebenso dick, aber $n-1$ mal so lang ist, als die Leitungsdräthe *v* und *w* und der Drath der Tangentenboussole zusammengenommen.

Es ist hierdurch die elektromotorische Erregung in dem Elemente nicht geändert, aber der Weg, den die Elektricität durch die Leiter zu durchlaufen hat, auf die *n*fache Länge des früheren gebracht. Der Ausschlag der Nadel der Tangentenbussole giebt uns in diesem Falle an, dass die Intensität des Stromes nur der *n*te Theil der früheren ist.

Die Intensität des galvanischen Stromes ist demnach unter sonst gleichen Verhältnissen der Länge des von ihm durchströmten Weges umgekehrt proportional.

Wir können annehmen, dass die Leiter dem Strom einen gewissen, später noch genauer zu definirenden „Widerstand" darbieten, den er bei seinem Durchgang durch dieselben zu überwinden hat. — In demselben Verhältniss, wie dieser Widerstand grösser wird, muss sich die Intensität des galvanischen Stromes vermindern. — Wir folgern also aus unserem Versuche:

Der Widerstand des Schliessungskreises entspricht unter sonst gleichen Umständen der Länge der einzelnen in ihm vereinten Leiter; und weiter:

Der Widerstand der einzelnen Leiter ist ihrer Länge irect proportional.

Fügen wir in den die Säule schliessenden Drath ein bestimmtes ück Silberdrath ein, indem wir den Drath *w*, statt in den Quecksilberpf *s*, in den Napf *t* tauchen lassen, und in diesen und *s* die Enden des lberdrathes einsenken, so beobachten wir eine merkbare Verminderung s Ausschlages der Magnetnadel in der Bussole. Nehmen wir jetzt att des eben eingeschalteten Drathes einen Drath von *n*fachem Querhnitt und gleicher Länge, so wird dadurch der Ausschlag der Nadel, h. die Intensität des Stromes, weniger vermindert. Wollen wir die Verinderung ebenso gross machen, wie vorher, so müssen wir von dem rath vom *n*fachen Querschnitt ein *n*mal so langes Stück in den :hliessungskreis einschalten, wie von dem ersten Drath vom einfachen uerschnitt. — Danach bietet der *n*mal dickere Drath bei *n*facher Länge m Strome einen gleichen Widerstand dar, wie der dünnere.

Es ist daher bei gleicher Länge und gleichem Material er Widerstand der Dräthe ihrem Querschnitt umgekehrt :oportional.

Wird hierbei einer der eingeschalteten Dräthe flach geklopft und chher durch Ausglühen auf seine frühere Härte zurückgebracht, so ist in Widerstand ungeändert.

Der Widerstand ist also von der Gestalt des Querhnittes unabhängig.

Ersetzen wir endlich den in den Stromkreis eingefügten Silberdrath rch einen ebenso dicken und langen Neusilberdrath, so vermindert die- Neusilberdrath den Ausschlag der Magnetnadel und die Intensität des romes viel stärker als der Silberdrath. Soll durch den Silberdrath selbe Wirkung erzielt werden, so müssen wir von demselben ein 16- 17mal längeres Stück in den Stromkreis einfügen als vom Neusilberath. Es leistet also bei gleicher Länge der Neusilberdrath dem Strome en 16- bis 17mal so grossen Widerstand als der Silberdrath. Ersetzen r den Neusilberdrath durch Dräthe von anderem Metall, so können wir en Widerstand stets auf gleiche Weise mit dem des Silberdrathes vericben, und erhalten dann verschiedene Zahlenwerthe, welche uns das ative Verhältniss der Widerstände der verschiedenen Dräthe gegen en Silberdrath von gleichen Dimensionen angeben. Wir bezeichnen se Zahlenwerthe mit dem Namen der specifischen Widerstände r Körper, oder auch ihre reciproken Werthe mit dem Namen der lativen Leitungsfähigkeiten, indem wir z. B. ebensowohl sagen, s Neusilber einen 16mal so grossen Widerstand dem Strome darbietet s Silber, wie: dass Silber die Elektricität 16mal so gut leitet als Neusilber.

Wir finden so als ungefähre Werthe der relativen Leitungsfähigkeiten, ie des Silbers = 100 gesetzt:

Käuflicher Kupferdrath . . .	75
Gold (käufliches reines) . . .	50
Messing	27
Zinn	15
Eisen	12
Platin	10
Blei	8
Neusilber	6 — 8

Es ist mithin der Widerstand der Dräthe unter gleichen Umständen ihren specifischen Widerständen oder ihren relativen Leitungsfähigkeiten umgekehrt p tional.

Statt eines Drathes könnten wir auch in den Stromkreis ei linder voll Quecksilber, in dessen Enden Platindräthe tauchen, od Cylinder voll Zinkvitriollösung, dessen Enden durch Zinkplatten g sen sind, einschalten, und auch hier die durch die betreffenden I tungen hervorgebrachte Verminderung der Stromintensität durc langen Silberdrath ebenfalls bewirken, und somit den specifisc tungswiderstand der Flüssigkeiten gleichfalls bestimmen. Der beim Quecksilber etwa 50mal, beim Zinkvitriol 150000mal gr der des Silbers.

Fassen wir die bisher aufgestellten Sätze zusammen, so Widerstand eines Körpers von constantem Querschnitt Länge und seinem specifischen Widerstand direct, Querschnitt umgekehrt proportional.

Ist daher

die Länge des Körpers $= l$
sein Querschnitt $= d$
sein specifischer Widerstand $= r$
sein Gesammtwiderstand $= R$;

so ist

$$R = \frac{r \cdot l}{d}.$$

Bezeichnen wir jetzt den Widerstand eines beliebigen Drat $1\,\square^{mm}$ Querschnitt und 1^m Länge, oder besser den einer Quecksil von denselben Dimensionen als Einheit, so können wir den Wi jedes beliebigen Körpers nach der vorher angegebenen Methode i Einheit ausdrücken.

Man bezeichnet dann wohl auch die Länge des Normaldrat sen Widerstand dem eines in den Stromkreis eingeschalteten gleich ist, als die reducirte Länge dieses Körpers.

Es wird uns daher möglich, durch genaue Messung der Lä Querschnittes und des specifischen Widerstandes der einzelnen T

[k]reises eines Stromes ihre Widerstände zu bestimmen und dann aus
[ih]rer Summe den Gesammtwiderstand zu finden, den der galvanische
[S]trom auf seinem Wege erleidet.

Verändern wir dann auf irgend eine Weise den Stromkreis, ohne in-
[de]ss die ursprüngliche Elektricitätserregung oder elektromotorische Kraft
[zu] vermehren oder zu vermindern, so finden wir stets, dass

die Intensität des jedesmaligen Stromes dem Gesammtwiderstand der Leitung umgekehrt proportional ist.

88 Wir ändern jetzt die elektromotorische Kraft im Stromkreise. Wir
[set]zen zwischen die Kupfer- und Zinkplatte unseres Elementes (Fig. 51)
[ein]e durch Aufeinanderlöthen zweier ganz dünner Kupfer- und Zink-
[pl]atten gebildete Doppelplatte in den Trog so ein, dass letztere ihre
[Ku]pferseite der Zinkplatte im Troge zukehrt. Es ändert sich dadurch
[de]r Widerstand des ganzen Kreises kaum merkbar; wohl aber hat sich
[di]e elektromotorische Kraft verdoppelt. Wir finden zugleich, dass die in
[de]n Stromkreis eingeschaltete Tangentenbussole gleichfalls die doppelte
[In]tensität anzeigt.

Würden wir statt durch eine Doppelplatte, durch Einschaltung meh-
[r]er Doppelplatten, ohne den Widerstand des Kreises zu ändern, die elek-
[tro]motorische Kraft ver*n*fachen, so wäre die Intensität gleichfalls die *n*fache.

Demnach ist also bei gleichem Widerstand des Schlies[s]ungskreises die Intensität des Stromes der elektromo[to]rischen Kraft direct proportional.

Füllen wir den Trog der Erregerzelle nur zur Hälfte oder zum Drit-
[te]l mit der Flüssigkeit, so ist dadurch der Widerstand in derselben auf
[da]s Doppelte und Dreifache vermehrt. Um den Widerstand im ganzen
[Stro]mkreise des Stromes auf das frühere Maass zurückzuführen, müssen wir
[ei]nen Theil der metallischen Leitung ausschalten, dessen Länge wir nach
[de]n früheren Angaben bestimmen können. Ist dann der Widerstand im
[g]anzen Schliessungskreise wieder derselbe, so ist auch die an der Tan-
[ge]ntenbussole abgelesene Intensität des Stromes ungeändert. Dies kann
[ab]er hier nur stattfinden, indem auch die elektromotorische Kraft dieselbe
[ge]blieben ist.

Es ist mithin die elcktromotorische Kraft von der Grösse [de]r Erregerplatten unabhängig.

Setzen wir an Stelle unseres Elementes andere Elemente, so werden,
[we]nn wir jedesmal den Widerstand des Schliessungskreises gleich machen,
[di]e Intensitäten der Ströme den elektromotorischen Kräften direct pro-
[po]rtional sein. Wir können mithin die elektromotorischen Kräfte der
[ve]rschiedenen Elemente mit einander vergleichen.

Wir werden die genauere Bestimmung, sowohl der Widerstände, wie
[de]r elektromotorischen Kräfte, in den folgenden Capiteln behandeln.

89 Fassen wir die bisher gefundenen Gesetze zusammen, so ist also die **Intensität des galvanischen Stromes der Summe der elektromotorischen Kräfte der erregenden Elemente direct, und der Summe der Widerstände ihres Schliessungskreises umgekehrt proportional. Der Widerstand jedes Theiles des Schliessungskreises ist aber seiner Länge und seinem specifischen Widerstande direct, seinem Querschnitt umgekehrt proportional.**

Bezeichnen wir:

die Intensität des Stromes mit . . . . I,
die elektromotorischen Kräfte mit . . . . $E_1, E_2 \ldots$,
den Widerstand der einzelnen Theile des Schliessungskreises mit . . . . $w_1, w_2 \ldots$,
ihre Längen mit . . . . $l_1, l_2 \ldots$,
ihre Querschnitte mit . . . . $d_1, d_2 \ldots$,
ihre specifischen Widerstände mit . . . . $r_1, r_2 \ldots$,

so ist:

$$I = \frac{E_1 + E_2 + \ldots}{w_1 + w_2 + \ldots} = \frac{E_1 + E_2 + \ldots}{\frac{l_1}{d_1} r_1 + \frac{l_2}{d_2} r_2 + \ldots} = \frac{\Sigma E}{\Sigma \frac{l}{d} r}.$$

Es ist dieses Gesetz, welches in der Lehre vom Galvanismus die erste Stelle einnimmt, nach dem Namen seines Entdeckers mit dem des Ohm'schen[1]) Gesetzes benannt worden.

Da man bei den gewöhnlichen Versuchen meist auf die Benutzung einer bestimmten Säule von gegebenem Widerstand W angewiesen ist, und nur den Schliessungskreis ändert, so pflegt man die Summe der Widerstände in zwei Theile zu zerlegen, in den sogenannten wesentlichen oder inneren Widerstand W, welcher den Widerstand der Substanzen in der Säule selbst ausdrückt, und in den unwesentlichen, äusseren Widerstand w des Schliessungsdrathes, so dass die Ohm'sche Formel sich nun schreibt:

$$I = \frac{E}{W + w}.$$

90 Das Ohm'sche Gesetz, welches wir in allgemeinen Umrissen aus einfachen Experimenten abgeleitet haben, ist durch sorgfältige Untersuchungen in allen seinen Theilen auf das Vollständigste geprüft und bestätigt worden.

Schon vor der Aufstellung desselben durch Ohm war die Abhängigkeit des Leitungswiderstandes von den Dimensionen und dem Stoffe der Leiter bestimmt worden. Es gebührt Davy[2]) das Verdienst, wenngleich

---

[1]) Ohm, die galvanische Kette. 1827*. — [2]) Davy, Phil. Trans. 1821. T. II, p. 433*; Gilb. Ann. Bd. LXXI, S. 252*.

mit einer sehr mangelhaften Methode, dieselbe festgestellt zu haben. Davy schloss eine Säule durch zwei parallele Schliessungsbogen, deren einer einen Wasserzersetzungsapparat, der andere die zu untersuchenden Dräthe von verschiedener Dicke und verschiedenem Stoffe enthielt. — Die Leitungsfähigkeiten der Dräthe waren gleich, sobald bei Verkürzung ihrer Länge im Wasserzersetzungsapparat gerade die Gasentwickelung aufhörte, also die Intensität des Stromes in demselben auf ein Bestimmtes verringert war (wie Davy meinte, sobald der Drath die Säule vollständig entlud).

Ein runder und ein flach gewalzter Drath mussten hierbei von gleicher Länge genommen werden, wenn beide vor Erwärmung geschützt wurden. Die Leitungsfähigkeit ist also bei gleichem Querschnitt der Dräthe von der Gestalt desselben unabhängig.

Mit Zunahme der Zahl der Elemente der Säule musste hierbei die Länge des Drathes in demselben Verhältniss abnehmen (6 Zoll Platindrath von $^1/_{220}$ Zoll Dicke entluden 10, 3 Zoll 20, $1^1/_2$ Zoll 40, 1 Zoll 60 Plattenpaare). — Bei gleicher Länge des Drathes musste hierbei sein Gewicht, d. i. der Querschnitt im gleichen Verhältniss zunehmen. (Wenn ein Drath von 1,13 Grm Gewicht von einem Fuss Länge eine Batterie entlud, so waren zum Entladen von sechs Batterien sechs solche Dräthe, parallel nebeneinander gelegt, oder ein Drath von gleicher Länge aber 6,7 Grm. Gewicht erforderlich.) Danach sollte also das Leitungsvermögen der Länge umgekehrt, dem Gewicht, d. i. dem Querschnitt nahezu direct proportional sein.

Diese Beziehung wurde von Becquerel und Ohm bestätigt. Becquerel[1]) theilte den Strom einer Säule in zwei Theile, welche die Windungen zweier gleicher, parallel auf den Rahmen eines Galvanometers gewundener Dräthe ab und $a_1 b_1$ in entgegengesetzter Richtung durchflossen, und so die Magnetnadel desselben nicht ablenkten.

Vermittelst Quecksilbernäpfen wurden die zu vergleichenden Dräthe als Nebenschliessungen, der eine zwischen den Enden a und b der einen, der andere zwischen den Enden a_1 und b_1 der anderen Windungsreihe des Galvanometers eingefügt.

War der Widerstand beider Dräthe gleich, so blieb die Nadel des Galvanometers auf Null. — Bei verschieden langen Dräthen von gleichem Stoffe mussten die Gewichte den Quadraten der Längen, also die Querschnitte den einfachen Längen derselben direct proportional sein.

Ohm[2]) selbst hat einen Wismuthstab zwischen zwei Kupferdräthe gelöthet, und durch letztere eine Verbindung mit dem Galvanometer hergestellt. Die Löthstellen wurden auf 0° und 100° durch Eis und kochen- 91

[1]) Becquerel, Ann. de Chim. et Phys. T. XXXII, p. 420. 1826*; Pogg. Ann. Bd. VIII, S. 356*. — [2]) Ohm, Schweigg. Journ. Bd. XLVI, S. 137. 1826*; Bd. XLIX, S. 1. 1827*.

des Wasser erhalten; und in den Schliessungskreis Dräthe von Kupfer von 2 bis 130 Zoll Länge und $^7/_8$ Linien Dicke eingeschaltet. Die in Folge des entstandenen Thermostromes aus ihrer Gleichgewichtslage abgelenkte Nadel des Galvanometers wurde durch Torsion des sie tragenden Fadens um eine messbare Zahl von Graden in ihre frühere Lage zurückgeführt und so die ablenkende Kraft des Stromes und die derselben proportionale Intensität gemessen. Bezeichnet l die Länge der eingeschalteten Dräthe, so entsprach hierbei die Intensität i sehr genau der Formel:

$$i = \frac{a}{b + l}.$$

Zwei gleiche Messingdräthe, von denen der eine rund, der andere auf die mehr als siebenfache Breite platt gewalzt war, gaben bei Einschaltung in den Schliessungskreis des Thermo-Elementes gleiche Resultate.

Es wurden ferner in den Schliessungskreis, der jetzt statt der Thermokette eine gewöhnliche galvanische Säule enthielt, Dräthe von 0,12 bis 1,40 Linien Dicke eingefügt. Der dünnere Drath wurde so lange verkürzt, bis die Stromintensität die gleiche wurde. Die Längen mussten sich dabei wie die Querschnitte der Dräthe verhalten.

Wurden 1 bis 8 gleiche Dräthe parallel neben einander in den Stromkreis eingefügt, so änderte sich die Intensität ebenso, wie wenn nur ein einzelner Drath, aber von der Länge 1 bis $^1/_8$ in die Leitung eingeführt worden wäre.

Die Intensität bei Einfügung von zwei oder drei parallelen Leitern nebeneinander, deren Längen gleich m, n und p (1, 2 und 4 Fuss) waren, ergab sich eben so gross, wie wenn einfache Leiter von der Länge

$$\frac{mn}{m + n} \text{ oder } \frac{mnp}{mn + mp + np}$$

eingefügt worden wären; ein Resultat, welches wir später ableiten werden.

92 Eine vollständigere Bestätigung des Ohm'schen Gesetzes ist durch die genauen Arbeiten von Fechner gegeben worden. Fechner [1]) construirte seine Säulen meist aus parallelepipedischen Kasten mit Seitenkerben, in die die Erregerplatten eingesetzt wurden, ganz nach Art der in §. 87 beschriebenen Kette.

Die Intensität der durch diese Säulen erhaltenen Ströme wurde gemessen, indem die Ströme durch Galvanometer geleitet wurden, welche entweder viele Drathwindungen von Kupferdrath (Apparat A) besassen, oder in welchen die Windungen nur durch ein ⊏⊐förmiges Blech ersetzt waren (Apparat B). Die magnetische Doppelnadel in denselben wurde so gestellt, dass sie von Nord nach Süd senkrecht auf der Rich-

---

[1]) Fechner, Maassbestimmungen. 1831*.

; der Windungen stand. Die Beobachtung der Schwingungszeiten
nd N_1 der Nadel vor und nach dem Hindurchleiten des Stromes durch
Windungen der Galvanometer giebt ein Maass für seine Intensität I
gl. das Capitel Elektromagnetismus). Es ist

$$I = k\,\frac{N^2 - N_1^2}{N_1^2},$$

k eine, für jeden Apparat constante Grösse ist.

Da sich die elektromotorische Kraft der Ketten in Folge der chemisch-
anischen Zersetzung ihrer Lösungen und dadurch erfolgende Ablage-
g von elektromotorisch wirkenden Gasen auf den Platten sehr schnell
erte, so durfte nur die Dauer der ersten Schwingungen der Nadel be-
chtet werden.

Die Leitungsdräthe der Säule wurden in Quecksilbernäpfe geleitet,
welche auch die Enddräthe der Galvanometer oder der anderen, in den
omkreis einzuschaltenden Körper eingefügt wurden. Andere Queck-
ernäpfe dienten dazu, um verschiedene Theile der Leitung mit einan-
zu verbinden.

Von den vielen und äusserst sorgfältig angestellten Versuchen wollen
nur einige wenige hervorheben, die die Versuchsmethode bezeichnen
d besonderes Interesse gewähren.

1. Es wurde z. B. die Säule von Zink-Kupferelementen mit Salmiaklösung durch die Apparate A und B so geschlossen, dass sie sich in der Schliessung folgten. Während die Kraft der Säule sich änderte, wurden stets gleichzeitig die Schwingungszeiten der Nadeln in A und B beobachtet, und daraus die Werthe $\frac{I}{k}$ berechnet; ihr Verhältniss blieb dabei constant (2,27 bis 2,43).

   Ferner wurden die Apparate A und B parallel neben einander in den Stromkreis eingeschaltet; auch hier schwankte das Verhältniss der Werthe $\frac{I}{k}$ in beiden Apparaten nur zwischen den Zahlen 1,97 bis 2,16.

   Dasselbe ergab sich aus vielen anderen Combinationen. Es ändert sich demnach die Intensität des Stromes bei Aenderung der Kraft der Säule in den verschiedenen Theilen der Leitung gleich stark.

2. Es wurden in den Schliessungskreis Dräthe von gleicher Dicke und gleichem Stoffe, aber verschiedener Länge l und nl eingeschaltet. Bezeichnet E die elektromotorische Kraft, R den constanten Widerstand, I, I_n die jedesmalige Intensität des Stromes, so muss, wenn das Ohm'sche Gesetz richtig ist:

$$I = \frac{E}{R + lc} \qquad I_n = \frac{E}{R + nlc}$$

wo c eine von der Natur der eingeschalteten Dräthe abhängige Constante ist. Aus diesen Gleichungen folgt:

$$\frac{1}{I} = \frac{R}{E} + \frac{lc}{E} \qquad \frac{1}{I_n} = \frac{R}{E} + \frac{nlc}{E}.$$

Die aus diesen beiden Gleichungen entwickelten Werthe $\frac{R}{E}$ und $\frac{lc}{E}$ müssen dieselben bleiben, welchen Werth auch n erhält. Fechner fand dies vollständig bestätigt, als er zunächst dabei die elektromotorische Kraft E änderte, indem er in den Trog zwischen die Endplatten 7 oder 9 mit ihren Flächen zusammengelöthete Doppelplatten von Zink und Kupfer einsenkte, die stets ihre Zinkseite der Kupferseite der vorhergehenden Platten zukehrten; oder indem er die Säure in der Säule concentrirter oder verdünnter nahm.

3. Auch bei Veränderung des Abstandes der Erregerplatten, also Veränderung von R ergab sich ein ähnliches Resultat. Stets musste man indess zu den Gesammtwiderständen in der Kette einen innerhalb gewisser Grenzen constanten Werth w addiren, um eine Uebereinstimmung der Beobachtung und Rechnung zu erhalten. Dieser Werth sollte durch einen „Uebergangswiderstand" bedingt sein, den der Strom beim Uebergang aus der Flüssigkeit in die Erregerplatten und umgekehrt erfährt.

4. a) Füllt man den Trog bis zu verschiedener Höhe und schaltet jedesmal wie in 2) verschiedene Drathlängen in den Schliessungskreis ein, so bleibt der berechnete Werth $\frac{lc}{E}$ nahe constant, woraus folgt, dass die elektromotorische Kraft E von der Grösse der Berührungsfläche der Flüssigkeit mit den Erregerplatten unabhängig ist.

b) Dies lässt sich noch auf eine andere Weise zeigen. Man füllt zwei Tröge (Fig. 52), die eine ganz gleiche Anzahl sorgfältig gereinigter Plattenpaare enthalten, mit einer Flüssigkeit verschieden hoch und verbindet sie so, dass die letzte Zinkplatte des ersten

Fig. 52.



Troges mit der ersten Zinkplatte des anderen verbunden ist, und die von den Kupferplatten kommenden Drähte zu den Enden der Drähte des Galvanometers T führen. Im ersten Moment zeigt dann die Nadel des letzteren keinen Ausschlag. Da die durch beide Säulen erregten Ströme den ganz gleichen Weg durchlaufen, muss also auch ihre elektromotorische Kraft gleich sein.

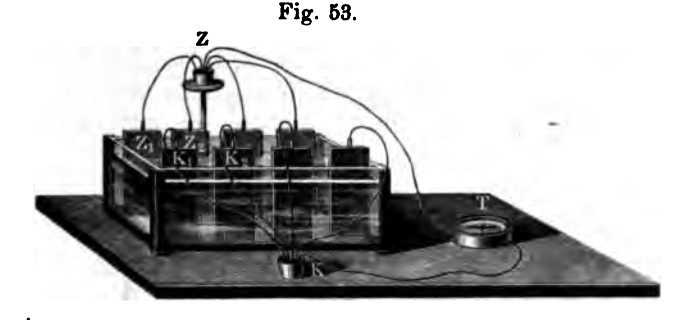
5. Diese Gleichheit bleibt noch bestehen, wenn z. B. der eine Trog mit Wasser, der andere mit verdünnter Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Salmiakwasser, und Kupfervitriollösung gefüllt wird. Ebenso erhält man bei Füllung eines Troges mit den betreffenden Lösungen bei dem Verfahren ad 4. a) gleiche Werthe $\frac{lc}{E}$.

Es ist demnach für gewisse Lösungen die elektromotorische Kraft von der Natur und Concentration derselben in der Erregungszelle unabhängig.

Freilich betrug hier der Zusatz an concentrirten Säuren und Salzen in Maximo nur $^1/_{40}$ des Wassers. — Bei anderen, namentlich concentrirteren Lösungen von Kochsalz, kohlensaurem Natron änderte sich der Werth der elektromotorischen Kraft.

6. Wurden in einem Troge eine Anzahl m von Zinkplatten Z und Kupferplatten K einander gegenübergestellt, und wie in Fig. 53

Fig. 53.



„nebeneinander" mit den Quecksilbernäpfen Z und K, und von da mit dem Galvanometer T verbunden, so ist die Intensität des Stromes nach dem Ohm'schen Gesetz durch die Formel:

$$I_m = \frac{E}{\frac{R}{m} + nlc}$$

gegeben.

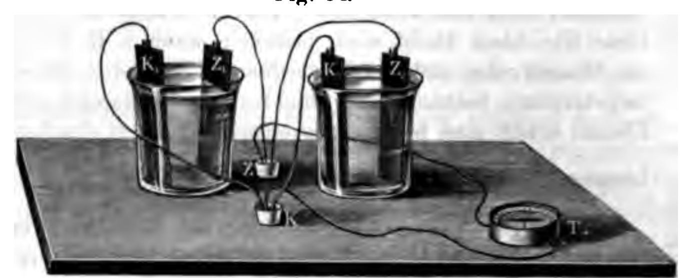
Aus dieser Formel kann man dieselben Beziehungen ableiten, wie in Nro. 2.

In der That ergaben die Versuche bei Anwendung verschiedener Zahlen der Platten den Werth $\frac{R}{E}$ und $\frac{lc}{E}$ als constant.

7. Statt die Platten $Z_1 Z_2$ und $K_1 K_2$, welche in demselben Troge stehen, mit einander zu verbinden, kann man auch die Platten $Z_1 K_1$ und $Z_2 K_2$ in demselben Abstande in zwei verschiedene Tröge stellen, wie in Fig. 54, ohne, bei gleicher Schliessung



Fig. 54.

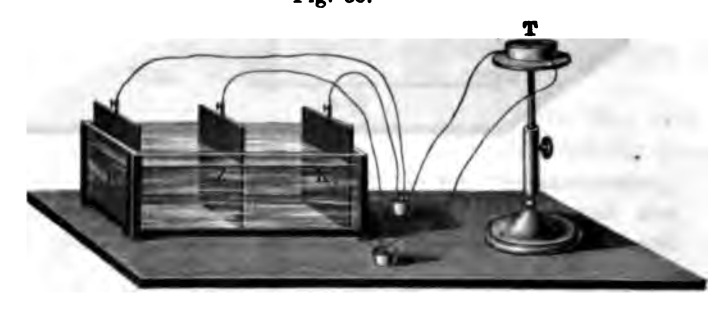


durch die Näpfe Z und K und das Galvanometer T, die Wirkung zu ändern. Man sagt in diesem Fall, die Elemente $Z_1 K_1$ und $Z_2 K_2$ seien „nebeneinander“ verbunden.

Ein Element von einfacher Oberfläche lässt sich also durch m nebeneinander verbundene Elemente von der $m$mal kleineren Oberfläche ersetzen.

8. Statt dieser Anordnung kann man auch die beiden Zinkplatten Z_1 Z_2 nur durch eine (Z) ersetzen, und die Kupferplatten K_1 und K_2 in demselben Abstande wie vorher zu beiden Seiten der Zinkplatte in einem Troge aufstellen, die Kupferplatten mit einander verbinden und die Leitung zum Galvanometer wie in Fig. 55 anordnen. -

Fig. 55.

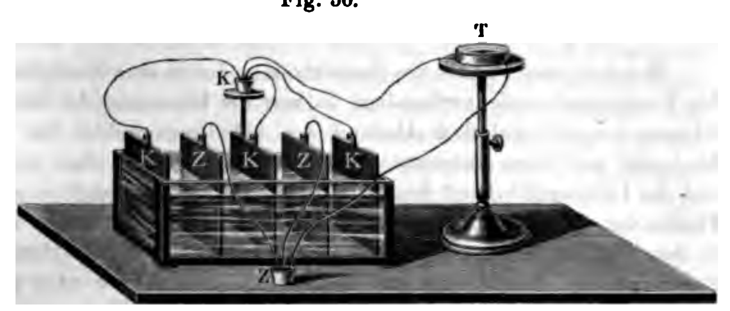


Dies eine Element wirkt dann ebenso stark wie die zwei nebeneinander geordneten Elemente $Z_1 K_1$ und $Z_2 K_2$ (Fig. 54). Man spart mithin bei dieser Anordnung die Hälfte der Zinkfläche. Ebenso würde eine Anordnung, wo umgekehrt neben eine Kupferplatte zwei Zinkplatten Z_1 und Z_2 gestellt sind, eine gleiche Wirkung ergeben.

9. Eine Reihe von drei Kupfer- und zwei Zinkplatten, wie in Fig. 5

wo die Kupferplatten und die Zinkplatten mit einander verbunden sind, entspricht bei gleicher Schliessung einer Reihe von vier nebeneinander verbundenen Elementen von ebenso grossen Kupfer-

Fig. 56.



und Zinkplatten, in denen die Abstände der Platten dieselben, wie die jener vereinten Kupferzinkplatten sind; ebenso entspricht eine solche Combination von vier Kupfer- und drei Zinkplatten sechs Elementen u. s. f.

10. Wurden n Elemente, deren Platten stets um eine gleiche Entfernung von einander abstanden, „hintereinander oder zur Säule", d. i. so verbunden, dass die Zinkplatte des ersten mit der Kupferplatte des zweiten, die Zinkplatte des zweiten mit der Kupferplatte des dritten u. s. f. verbunden war, und die Säule durch einen Drath von dem Widerstand r (den Widerstand des Galvanometers eingerechnet) geschlossen, so ist, wenn E und R die elektromotorische Kraft und den Widerstand eines Elementes bedeuten, jetzt die Intensität I des durch die Säule erhaltenen Stromes:

$$I = \frac{nE}{nR + r}.$$

Ist diese Formel richtig, so müssen nach einer ähnlichen Rechnung wie ad 2., bei Veränderung von n, $\frac{R}{E}$ und $\frac{r}{E}$ constant bleiben, was die Versuche bestätigen.

Bei Veränderung des Widerstandes r muss der Werth $\frac{r}{E}$ sich proportional dem Werthe r verändern.

93 Pouillet[1]) schloss eine Becquerel'sche Kette (Zink in Zinkvitriollösung, Kupfer in Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd, die Lösungen durch Goldschlägerhaut getrennt) durch eine Tangentenbussole, und beobachtete die Ablenkung ihrer Nadel. Es wurden dann verschiedene Drathlängen von 1 bis 100 Meter Drath in den Stromkreis eingefügt, und wieder die Ablenkungen beobachtet. Ist R der Widerstand der Kette,

---

[1]) Pouillet, Compt. Rend. T. IV, p. 267. 1837*: Pogg. Ann. Bd. XLII, S. 281*.

r der eines Meters des zugefügten Drathes, sind i_0 und i_n die Intensitäten des Stromes ohne und mit Einschaltung von n Metern Drath, so muss $\frac{i_n}{i_0} = \frac{R}{R + nr}$ sich verhalten. Es schwankte der hieraus berechnete Werth von R bei obigen Versuchen nur zwischen 0,50 bis 0,54.

Wurden zwei Punkte des Hauptstromes durch eine Zweigleitung mit der Tangentenbussole verbunden, so war die Intensität des abgeleiteten Stromes proportional dem Abstand der Ableitungspunkte; bei gleichem Abstande war diese Intensität umgekehrt proportional dem Querschnitt und der Leitungsfähigkeit des zwischen den Ableitungspunkten gelegenen Theiles der Schliessung; die Summe der Intensitäten in diesem Theil und in der Zweigleitung zusammen war der Intensität in der Hauptleitung gleich. — Bei Anwendung von 1 bis 6 hintereinander oder nebeneinander geordneten Elementen bestätigte sich gleichfalls das Ohm'sche Gesetz.

94 Auch bei sehr bedeutenden Aenderungen des Querschnitts ist bei Flüssigkeiten der Widerstand demselben umgekehrt proportional. Als z. B. Beetz [1]) zwei seitlich tubulirte Gläser, in denen amalgamirte Zinkplatten standen, durch verschieden weite, calibrirte Capillarröhren verband, welche vermittelst durchbohrter Kautschukstöpsel in die seitlichen Tubuli eingesetzt waren, den ganzen Apparat mit Zinkvitriollösung füllte und den Widerstand des Apparates nach sorgfältigem Trocknen der äusseren Wände vermittelst der Wheatstone'schen Brücke bestimmte (s. w. u.), deren Zweigleitungen Widerstände besassen, die sich wie 1:100 verhielten, so fand er bei vier Gehalten an Salz (10,71, 14,42, 15,14, 28,62 Gramm in 100 Gramm Lösung) und bei Röhren von 0,02823, 0,8866, 0,0672, 0,3785^{mm} Weite und 0,06 — 0,184^{mm} Länge den specifischen Widerstand der Lösung völlig gleich dem mit einem weiteren Rohre von 140,51 □' Querschnitt und 297^{mm} Länge erhaltenen Werth [2]). Indess ist es nöthig, den Strom bei den Bestimmungen nur momentan zu schliessen, weil sich sonst durch die Erwärmung der Flüssigkeit im Rohre eine Abnahme des Widerstandes zeigt; bei Füllung des Rohres mit Quecksilber ergiebt sich dadurch eine allmähliche Zunahme desselben. Letztere Aenderungen, und vielleicht auch Einflüsse der Polarisation der Elektroden haben wahrscheinlich E. Becquerel [3]) veranlasst, das Ohm'sche Gesetz für die in Capillarröhren befindlichen Flüssigkeiten (wie er meint, wegen der Condensation an der Oberfläche der Röhren) für unrichtig zu halten, indem bei ihnen der Widerstand mit wachsendem Querschnitt schneller abnehmen sollte, als letzterer.

---

[1]) Beetz, Pogg. Ann. Bd. CXXV, S. 126. 1865*. — [2]) Vgl. Beetz, Pogg. Ann. Bd. CXVII, S. 15. 1862*. — [3]) E. Becquerel, Archives T. XII, p. 380. 1861*.

Auch für sehr schwache Ströme, bei sehr geringen elektromotorischen Kräften, verhält sich der Widerstand von elektrolytischen Flüssigkeiten wie der der Metalle. Kohlrausch[1]) leitete die Inductionsströme einer Magnetelektrisirmaschine in abwechselnder Richtung durch eine 925^{mm} lange, 109 □^{mm} weite, mit verdünnter Schwefelsäure (spec. Gew. 1,26) gefüllte gebogene Glasröhre, deren Oeffnungen in weiteren, mit derselben Flüssigkeit gefüllten Gefässen standen, in denen sich Platinelektroden von grosser Oberfläche (2900 □^{mm}), etwa 43^{mm} von den Röhrenöffnungen befanden. Die Intensität der abwechselnd gerichteten Inductionsströme, die bei der grossen Schnelligkeit ihrer Aufeinanderfolge und der Grösse der Elektroden kaum eine Polarisation der letzteren hervorbringen, wurde an einem Elektrodynamometer (vgl. Capitel I, Bd. II) gemessen. Je nach der Zahl der Umdrehungen des Magnets der Magnetelektrisirmaschine (5 — 80) wuchs die elektromotorische Kraft der Ströme von $^1/_{30}$ bis $^1/_2$ G (G = der elektromotorischen Kraft eines Grove'schen Elementes). Wurde indess die Flüssigkeitssäule durch einen Drath von gleichem Widerstande ersetzt, so blieb bei allen diesen elektromotorischen Kräften in beiden Fällen die Intensität die gleiche. 95

Bei Ersetzung der verdünnten Schwefelsäure durch Zinkvitriollösung und der Platinplatten durch amalgamirte Zinkplatten wurden die Fehler aufgehoben, die etwa noch durch die Polarisation im ersten Versuch eintreten konnten; dann konnte selbst ein Strom eines Thermoelementes, dessen elektromotorische Kraft nur $^1/_{429000}$ G ist, an Stelle der früher verwendeten Ströme mit gleichem Erfolg verwendet werden.

Diese Bestätigungen des Ohm'schen Gesetzes, welche von Ohm selbst unter Anwendung der Thermosäule, von Fechner mit Benutzung inconstanter Säulen, aber dennoch durch die grosse Sorgfalt des Beobachters mit voller Sicherheit der Resultate, von Pouillet, Beetz, Kohlrausch ausgeführt wurden, werden neben vielen anderen, welche indirect bei Bestimmungen elektromotorischer Kräfte und Widerstände geliefert worden sind, genügen, um den Beweis für die Richtigkeit desselben zu liefern. Wir halten es daher nicht für nöthig, noch weitere Bestätigungen dieses Gesetzes beizubringen, wie sie z. B. noch in allerneuester Zeit unternommen wurden. 96

Wenn auch durch secundäre Aenderungen, welche die elektromotorische Kraft und der Widerstand einer Säule in Folge der chemischen Wirkungen des Stromes selbst erleidet, zu den Constanten in der Ohm'schen Formel neue Werthe hinzutreten, so kann dies ihrer Richtigkeit keinen Abbruch thun.

---

[1]) F. Kohlrausch (Sohn), Göttinger Nachr. Januar 6, 1869, S. 1*; Pogg. Ann. Bd. CXXXVIII, S. 280, 370. 1869*.

r der
des St
$\frac{i_n}{i_o} =$
Werth

V

der T
Strom
Absta
und
Theil
in d
gleic
ande
Ges

4

Fl
z.
pl
ba
Tr
un
än
(s
v
1

sie $m$mal kleiner sind als das erste grosse, also mR, und da
lcher Elemente hintereinander verbunden sind, der Widerstand
nen gebildeten Säule $m.mR$. Die Intensität des Stromes ist

$$I_1 = \frac{mE}{m^2R + r}.$$

e Intensität, welche eine Function von m ist, ein Maximum sei,
Differential derselben nach m gleich Null sein, d. i.:

$$\frac{E(m^2R + r) - 2m^2RE}{(m^2R + r)^2} = 0$$

$$r = m^2R.$$

lso das Maximum der Stromintensität bei einer gege-
talloberfläche der Säule zu erhalten, muss man die
anordnen, dass der Widerstand m^2R in der Säule
t dem Widerstand r des übrigen Schliessungskreises
lb der Säule.

o erhaltene Maximum der Intensität ist dann:

$$I_{max.} = \frac{E}{2mR}.$$

lso der Widerstand des Schliessungsbogens klein, besteht der-
. aus kurzen, dicken Dräthen, so werden wir im Allgemeinen
enen Elemente nebeneinander zu einem grossen verbinden;
lerstand sehr gross, sind z. B. längere Flüssigkeitssäulen in den
gskreis eingeschaltet, so werden wir sie hinter einander
le" verbinden [1]).

bezeichnete in früheren Zeiten diese doppelte Art der Anord- 99
m man sagte, man ordnete die Säule, einmal um eine grössere
t, dann um eine grössere Intensität des Stromes zu erzeugen.
ging hierbei von der Meinung aus, dass, wenn mit wachsender
die Zahl der die Elektricität erregenden Contactstellen wüchse,
Quantität der durch die Schliessung fliessenden Elektricität
rährend, wenn die Elemente hinter einander zu einer Säule ver-
iren, die Spannung der freien Elektricitäten an den Enden
mithin die Intensität des durch ihre Ausgleichung erzeugten
ächse.

die Aufstellung des Ohm'schen Gesetzes ist indess gezeigt,
enauen quantitativen Gesetzen die Intensität des Stromes eben-
dem Widerstand des Schliessungsbogens, wie von der Anord-
stromerregenden Elemente abhängt. — Es sollten deshalb jene

---

[1]) . auch G. Schmidt, Graphische Darstellung des Ohm'schen Gesetzes.
.*.

älteren, durchaus nicht scharf definirten Bezeichnungen in neuerer Zeit nicht mehr in Anwendung kommen.

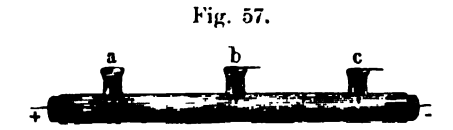
99 Ein sehr zweckmässig gewählter Begriff, der namentlich bei Betrachtung der galvanisch-chemischen Zersetzungen Anwendung findet, ist der der **Dichtigkeit des Stromes**[1]). Man bezeichnet damit die Quotienten aus der Intensität S des Stromes durch den gesammten Querschnitt des Leiters Q. Ist also die durch den Querschnitt des Leiters in der Zeiteinheit hindurchgehende Elektricitätsmenge der Intensität I proportional (vgl. w. u.), so entspricht die Dichtigkeit des Stromes der durch die Einheit des Querschnittes des Leiters hindurchgehenden Elektricitätsmenge.

II. Vertheilung der freien Elektricität im Schliessungskreise. Theoretische Ableitung des Ohm'schen Gesetzes.

100 Durch das Ohm'sche Gesetz sind die Wirkungen des galvanischen Stromes zunächst in linearen Leitern auf rein empirischem Wege auf ihre einfachsten Gesetze zurückgeführt worden. — Es bleibt indess noch übrig zu betrachten, in welcher Weise wirklich die Ausgleichung der an beiden Polen der Säule aufgehäuften freien Elektricitäten in ihrem Schliessungskreise vor sich geht, und welche Vorstellung man sich von den Beziehungen zwischen diesem Vorgange und der von demselben abhängigen Intensität des Stromes machen kann. — Den Ausgangspunkt zu diesen Betrachtungen bilden einige Versuche von Erman[2]).

Erman verband die beiden Pole einer vielpaarigen Säule durch eine mit Wasser getränkte hanfene Schnur oder eine 2 bis 5 Fuss lange, mit Wasser gefüllte Röhre (Fig. 57), welche an verschiedenen Stellen a, b, c tubulirt war. Er senkte nach einander in diese Oeffnungen einen mit dem Knopf eines sehr empfindlichen Goldblatt-Elektroskopes verbundenen Drath, oder legte denselben an die verschiedenen Punkte der feuchten Schnur an. Dabei fand sich an der Seite des positiven Poles noch eine deutliche Divergenz der Goldblättchen mit positiver, am negativen Pol mit negativer Elektricität, wenn dieselbe auch namentlich bei Einschaltung kürzerer Röhren, kleiner war als bei der Einschaltung längerer Röhren. Von den Polen gegen die Mitte der Schnur oder Glasröhre nahmen die elektrischen Ladungen ab, so dass sich in der Mitte ein Indifferenzpunkt zeigte. — Wurden in die Tubuli der Röhre L-förmige Platindräthe eingeschoben, so entwickelte sich

Fig. 57.



[1]) Jacobi, Pogg. Ann. Bd. XLVIII, S. 44. 1839*. — [2]) Erman, Gilb. Ann. Bd. VIII, S. 205, 1801*; Bd. X, S. 1. 1802*.

m entgegengesetzten Enden durch die Zersetzung des Wassers Sauer-
f und Wasserstoff. Dennoch zeigte ein mit ihnen verbundenes Elektro-
p dieselben Elektricitäten wie vorher. Wird der eine Pol der Säule
ch einen guten Leiter zur Erde abgeleitet, so wird die freie Elektrici-
daselbst zu Null reducirt, die Spannung am änderen Pole steigt nahe-
auf das Doppelte, und der ganze feuchte Leiter zeigt eine, von diesem
bis zum abgeleiteten Pole gleichmässig abnehmende Ladung mit
Elektricität des nicht abgeleiteten Poles.

Wurde das Wasser durch Zusatz von Kochsalz leitender gemacht,
nahm die Divergenz der Goldblättchen des Elektroskopes bei der Be-
irung der Pole der Säule bald auf Null ab, so dass also nur schlechte
iter, wie in dem angeführten Beispiel, eine, wie man sagte, „unvoll-
mmene Entladung" der Säule bewirken. Ohm [1]) hat indess auch an
iem, 300 Fuss langen Eisendrath, der einen Becherapparat von 12
attenpaaren schloss, schon ohne Anwendung eines Condensators mit
em empfindlichen Elektroskop dieselbe Vertheilung der freien Elek-
itäten, wie Erman in der Glasröhre, beobachtet, und ebenso, jedoch
r mit Hülfe eines Condensators und bei Benutzung einer mit Kochsalz-
ung geladenen Säule von 100 Zink-Kupfer-Plattenpaaren von 3 Zoll
rchmesser an einem, die Säule schliessenden Messingdrath von $^1/_6$ Linie
rchmesser und 300 Fuss Länge. Bei Schliessung mit kürzeren Dräthen
die elektrische Vertheilung nicht leicht zu beobachten.

Ganz ähnliche Versuche sind auch von Ritter [2]), Jäger [3]), Prechtl [4]),
ifigliacchi und Brugnatelli [5]) angestellt worden.

101 Die Resultate dieser Beobachtungen sind von Ohm [6]) durch die fol-
den theoretischen Betrachtungen weiter ausgedehnt worden. — Wir
en uns einen geschlossenen Kreis von Leitern von verschiedenem
erstande vorstellen, in dem nur eine elektromotorische Kraft an einer
le wirksam sei. Wir denken uns z. B. zwei Glasröhren g und b (Fig. 58
S.) bei a durch einen Pfropf von porösem Thon mit einander verbunden
bei $z\,k$ durch eine aus einer Zink- und Kupferplatte gebildete Doppel-
te geschlossen. Die Röhre abz sei mit concentrirterer, die Röhre agk
verdünnterer Schwefelsäure gefüllt, welche Säuren bei a kaum eine
tromotorische Thätigkeit gegen einander äussern. Stellen wir uns
Röhre in eine gerade Linie ZaK (Fig. 59) ausgestreckt dar, so wird
Oberfläche des an die Kupferplatte K anliegenden Endes der Säure mit
ativer Elektricität von derselben Dichtigkeit geladen sein, wie das
die Zinkplatte z anliegende Ende mit positiver Elektricität. Diese
lungen, die „elektrischen Spannungen" stellen wir durch die glei-
n aber entgegengesetzten Ordinaten Kk und $Z\zeta$ dar. — Auf den Röhren

[1]) Ohm, Pogg. Ann. Bd. VII, S. 117, 1826*. — [2]) Ritter, Gilb. Ann. Bd. VIII,
55. 1801*. — [3]) Jäger, Gilb. Ann. Bd. XIII, S. 411. 1803*. — [4]) Prechtl, Gilb.
. Bd. XXXV, S. 28. 1810*. — [5]) Configliacchi u. Brugnatelli, Gehlen's Journ.
VIII, S. 344. 1807*. — [6]) Ohm, die galvanische Kette. 1827*.

vertheilt sich die freie Elektricität, ähnlich wie bei den Versuchen Erman. Ohm nimmt nun an, dass auch bei der Verbindung zweier L

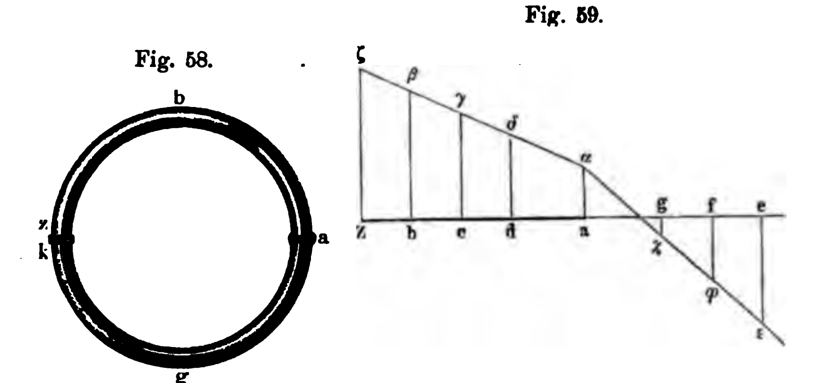


Fig. 58.

Fig. 59.

die Differenz der elektrischen Dichtigkeiten zweier um die Einheit Länge von einander entfernter Punkte jedes einzelnen Leiters ode Differenz „der elektroskopischen Kräfte dieser Punkte" auf seiner ga Länge constant, in den verschiedenen Leitern aber den Widerstände Leiter proportional sei.

Ohm bezeichnet diese Differenz mit dem Namen der Gefälle Elektricität. Es folgt so:

I. Die Gefälle der Elektricitäten in den zu einem Schl sungskreise verbundenen Leitern sind den Widerstän gleicher Längen derselben proportional, d. i. sie sind den sp fischen Widerständen der Leiter direct, ihren Querschni umgekehrt proportional.

Verhalten sich in unserem Beispiel die Widerstände gleicher gen der Leiter Za und aK wie $1:2$, so gestaltet sich die Vertheilung elektroskopischen Kräfte, wie sie in Fig. 59 durch die Linie $\zeta\beta\gamma\delta\alpha\chi$ dargestellt ist. Sind die Punkte Z, b, c, d und g, f, e, K auf den beiden tern gleich weit von einander entfernt, so muss $b\beta - c\gamma = c\gamma -$ und $e\varepsilon - f\varphi = f\varphi - g\chi$ sein, und sich verhalten:

$$b\beta - c\gamma : e\varepsilon - f\varphi = 1 : 2.$$

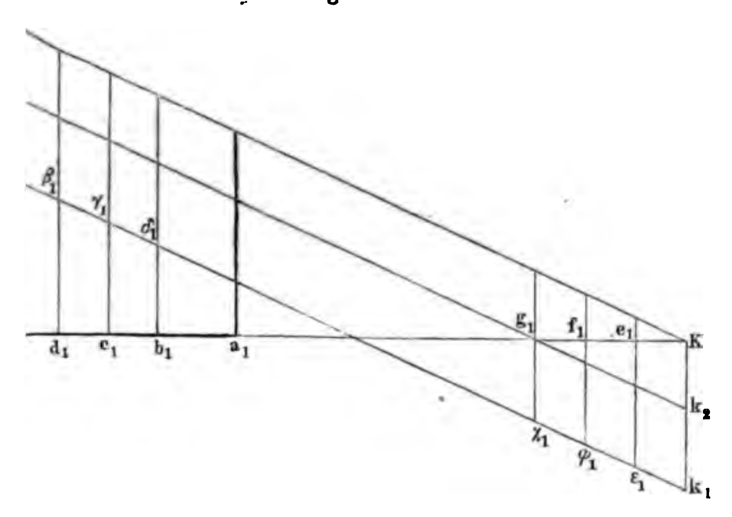
Die Verbindungslinien der Gipfelpunkte der Ordinaten für jeden zelnen Leiter sind demnach gerade Linien.

Wären die elektrischen Spannungen $Z\zeta$ und Kk $n$mal so gross würden auch die Differenzen $b\beta - c\gamma$, $e\varepsilon - f\varphi$ $n$mal so gross.

II. Die Gefälle sind also proportional der Differenz elektrischen Spannungen zu beiden Seiten der Erregun stelle.

ellt man die einzelnen Leiter, statt durch Zeichnung ihrer Länge, unserer Figur durch Za und aK, durch ihre reducirten Längen dar so wird, wenn sich die Widerstände der Leiter wie $1:n$ verhalten, nge des Leiters von $n$fachem Widerstand, auch $n$mal so gross. rch wird auch das Gefälle in diesem verlängerten Leiter jetzt auf en Theil verringert. Da es nun vorher $n$mal so gross war, als in ıdern Leiter, so wird es jetzt dem Gefälle in letzterem gleich wer- 'ann ist also das Gefälle auf allen verbundenen, in ihrer reducirten ausgedrückten Leitern das gleiche, und nur von der Grösse der motorischen Differenz $2E$ abhängig. In unserer Zeichnung würde erbei der Leiter aK auf das Doppelte verlängern, und Fig. 60

Fig. 60.



nun die Vertheilung der Elektricitäten auf den Leitern angeben. tfernungen von Z, d_1, c_1, b_1 und g_1, f_1, e_1, K sind einander gleich. äre bei gleicher elektrischer Differenz $2E = Z\zeta_1 + Kk_1$ die ge- reducirte Länge der Leitung die $m$fache, also in der Fig. 60 ie Za_1K $m$mal so lang, so würde das Gefälle an allen Orten $m$mal n sein.

I. Die Gefälle sind also der gesammten reducirten : oder dem Gesammtwiderstand der Leitung umgekehrt ırtional.

assen wir die in I. II. III. aufgeführten Sätze in eine Formel zu- n, und bezeichnen mit Γ das Gefälle, mit l die reducirte Länge hliessung, so ist in dem durch seine reducirte Länge dargestellten ssungskreise:

$$\Gamma = \frac{2E}{l}.$$

Die Differenz $\varDelta$ der elektrischen Dichtigkeiten an zwei um die reducirte Länge λ auf der Leitung entfernten Punkten wäre demnach:

$$\varDelta = \pm 2E\frac{\lambda}{l}.$$

Ist jene Dichtigkeit an einem Punkt gegeben gleich u, so ist sie an dem um λ von ihm entfernten Punkte:

$$u_1 = \pm 2E\frac{\lambda}{l} \pm u,$$

wo das Vorzeichen von $2E\frac{\lambda}{l}$ wechselt, je nachdem man in der einen oder anderen Richtung im Schliessungskreise fortschreitet.

Würde irgend ein Punkt des Schliessungskreises, z. B. der Punkt g_1 abgeleitet, so behielte nichtsdestoweniger die elektrische Differenz $2E$ an den Punkten K und Z ihren Werth, und der Werth $\varDelta$ bliebe gleichfalls im ganzen Schliessungskreise ungeändert. Dann stellt die Linie $\zeta_2 g_1 k$ die Vertheilung der elektrischen Dichtigkeiten auf der Leitung dar. Würde die eine Erregerplatte, z. B. K abgeleitet, so erhielte die Platte Z die ganze Dichtigkeit $2E = Z\zeta_3$ und die Linie $\zeta_3 K$ entspräche der Vertheilung der elektroskopischen Kräfte in der Leitung.

Je nachdem man daher einen dem positiven oder negativen Pole der Säule näher liegenden Punkt ihres Schliessungskreises ableitet, kann ein anderer Punkt desselben stärkere oder schwächere Ladungen mit negativer oder positiver Elektricität erhalten.

Leitet man einen Punkt, dessen elektroskopische Kraft in dem isolirten Schliessungskreise gleich u ist, nicht vollständig ab, sondern verbindet ihn nur mit einem Leiter von der Oberfläche O, dessen Berührung keine neue Spannungsdifferenz hervorruft, z. B. mit einem Elektroskop, so werde dadurch die elektroskopische Kraft u auf den Werth u_0 reducirt. Entsprechend muss an jedem anderen Punkte des Schliessungskreises die elektroskopische Kraft um $u - u_0$ sich ändern. Ist also o der ganze Raum, auf welchen im Schliessungskreise die freie Elektricität verbreitet ist, so ist die ganze Aenderung der letzteren $o\,(u - u_0)$. Eine eben so grosse Elektricitätsmenge muss sich in den Körper O verbreitet haben. Ist die mittlere Dichtigkeit der Elektricität auf diesem überall gleich, so beträgt sie $\frac{o}{O}(u - u_0)$ und entspricht zugleich der Dichtigkeit u_0 am Berührungspunkt, also:

$$u_0 = \frac{o}{O}(u - u_0)$$

$$u_0 = \frac{ou}{o + O}.$$

Wird auf der Oberfläche des berührenden Körpers die Elektricität condensirt, ist z. B. das Elektroskop mit einem Condensator von der Ver-

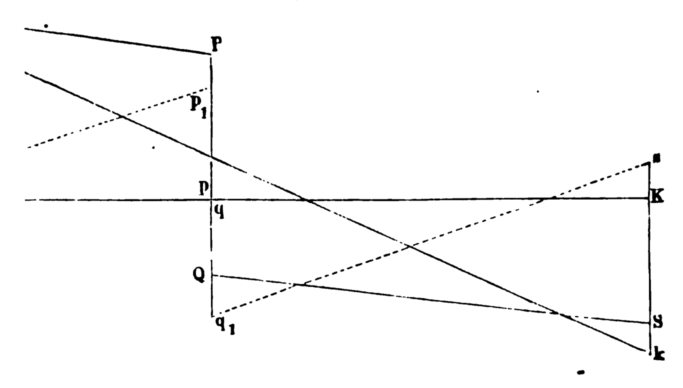
ahl n verbunden, so stellt derselbe einen Körper von der $n$fachen $n\,O$ dar. Zugleich wird die elektrische Dichtigkeit auf demsel- $_0$, nu_0. Demnach ist nun die elektroskopische Kraft desselben:

$$u_{oc} = \frac{o\,n\,u}{o + n\,O}.$$

also die Oberfläche O des Condensators im Verhältniss zu dem icität geladenen Raum o des Schliessungskreises ist, eine desto ichtigkeit wird die in ihm condensirte Elektricität im Verhält- Dichtigkeit der Elektricität des berührten Punktes vor seiner g mit dem Condensator besitzen.

in dem Schliessungskreise zu der Spannungsdifferenz $2\,E$ (Kk n einem Punkte p noch eine zweite $2\,E_1$, die der ersten gleich-

Fig. 61.



ei und durch die Linien pp_1 und qq_1 dargestellt werden möge, en sich durch die Wirkung dieser zweiten elektromotorischen elektrischen Dichtigkeiten im Schliessungskreise nach denselben wie durch die Kraft $2\,E$. Sie sind dann durch die in $p_1\,q_1$ ge- erade Linie $r\,p_1\,q_1\,s$ dargestellt.

n sich nun an jeder Stelle die Wirkungen beider elektromotori- te addiren, ist die Vertheilung der Elektricitäten auf den Lei- die gerade Linie $R\,P\,Q\,S$ bezeichnet.

Differenz der elektroskopischen Kräfte Δ_1 an zwei um die on einander entfernten Punkten der Leitung, welche nicht ge- eiden Seiten des Punktes p liegen, an welchem die elektromo- raft $2\,E_1$ wirkt, ist dann:

$$\Delta_1 = (2\,E + 2\,E_1)\,\frac{\lambda}{l}.$$

n beide Punkte zu beiden Seiten des Punktes p, so addirt sich Differenz noch die Differenz $2\,E_1$, da die Ordinaten der die Ver-

theilung bezeichnenden Linie $RPQS$ in P und Q einen Sprung um $QP = q_1 p_1$ machen. Dann wäre die Differenz:

$$\Delta_2 = (2E + 2E_1)\frac{\lambda}{l} + 2E_1.$$

Ist allgemein die Dichtigkeit der Elektricität in einem Punkte der Leitung, in welcher die Summe der den elektromotorischen Kräften entsprechenden Spannungen gleich S ist, gleich U gegeben, ist die reducirte Länge der Leitung gleich l, so ist die elektrische Dichtigkeit U_1 an einem um die reducirte Länge λ von jenem Punkt entfernten Punkte, wenn die Summe der zwischen beiden Punkten auftretenden elektromotorischen Spannungen gleich e ist:

$$U_1 = \pm S\frac{\lambda}{l} + e + U.$$

102 Die von **Ohm** auf theoretischem Wege gefundenen und in älteren Zeiten nur durch wenig genügende Versuche begründeten Resultate sind in neuerer Zeit durch die sorgfältigen Untersuchungen von **Kohlrausch** experimentell bestätigt worden.

Die Messungen geschahen an einem Condensator [1]), welcher aus zwei kreisrunden Messingplatten von $5\frac{1}{2}$ Zoll Durchmesser bestand. Die untere Condensatorplatte war an drei, an seitlichen Ständern befestigten Seidenfäden horizontal aufgehängt. Sie war an drei Stellen des Randes mit Lackfirniss bestrichen, und auf diesen Schellack in gehöriger Dicke aufgetragen. Die obere Collectorplatte war ebenfalls an den correspondirenden Stellen lackirt. Sie hing an drei Seidenfäden, welche an einem kleinen, an einem verticalen Stabe angebrachten Rahmen vermittelst dreier Wirbel befestigt waren. Der Stab trug einen Zeiger, welcher sich an einer Scala bewegte, und konnte so durch eine Schnur mit der Collectorplatte um eine genau bestimmbare Höhe gehoben und gesenkt werden. Ein an dem Stabe befestigter Querstab, der auf zwei senkrechten Stahldräthen lief, verhinderte die Drehung der Collectorplatte. In einer bestimmten Entfernung über derselben befand sich ein an einer Lackstange befestigter Drath, welcher mit einem **Dellmann**'schen Elektrometer in Verbindung stand, und gegen den die Collectorplatte beim Heben gegenschlug.

Mit diesem Condensator wurde zunächst die Proportionalität zwischen der elektromotorischen Kraft [2]) verschiedener Säulen im geschlossenen Zustande und der Differenz der elektrischen Spannung an ihren Polen während der Aufhebung der Schliessung untersucht. Durch einen Commutator (s. §. 81) konnte die Säule zuerst durch einen Drath geschlossen werden, der zugleich eine Tangentenbussole und einen **Wheatstone**'schen Rheostaten (s. w. u.) in sich schloss. Man bestimmte nach der später zu beschreibenden Methode von **Wheatstone** die elektromoto-

[1]) *Kohlrausch*, Pogg. Ann. Bd. LXXV, S. 88. 1848*. — [2]) Ibid. S. 220*.

rische Kraft der Säule, indem man durch Einschaltung einer gemessenen Länge vom Drath des Rheostaten den Ausschlag der Nadel der Bussole von 50° auf 45° zurückführte.

Sodann hob man die Verbindung der Säule mit ihrem Schliessungskreise auf und verband ihre Pole etwa ½ Secunde lang mit zwei isolirten Dräthen, welche an die Condensatorplatten angehakt waren, und fügte sogleich wieder die Säule in ihren alten Schliessungskreis ein.

Nachher entfernte man die isolirten Dräthe von den Condensatorplatten und verband einen in die Erde verlaufenden Kupferdrath mit der unteren Condensatorplatte, um die überflüssige Bindung der Elektricität der oberen Platte beim Abheben derselben zu vermeiden. Die obere Collectorplatte wurde jetzt an den zum Elektrometer führenden Drath gebracht, und die demselben zugeführte Elektricitätsmenge sowohl durch Ablenkung seiner Nadel bestimmt, als durch die Drehung des sie tragenden Fadens, durch welche sie aus ihrer abgelenkten Stellung in eine bestimmte andere Lage übergeführt werden konnte.

Die auf diese beiden Arten bestimmten Elektricitätsmengen (a und b), welche der Dichtigkeit der Elektricitäten an den Polen der Säule unmittelbar entsprechen, sind in der folgenden Tabelle mit den zugleich gemessenen elektromotorischen Kräften der Elemente zusammengestellt. Zur leichteren Vergleichung sind sowohl letztere, als auch die Werthe a und b mit solchen Factoren multiplicirt, dass sie sich für das zuerst genannte Element als gleich ergeben.

Die Elemente waren alle aus zwei Metallen und zwei oder drei Flüssigkeiten nach Art der in §. 66 erwähnten Elemente zusammengesetzt. So ergab sich:

Element.	Elektromotorische Kraft.	Elektricitätsmengen.	
		a.	b.
1. Zink in Zinkvitriol; Platin in Salpetersäure von 1,357 spec. Gew.	28,22	28,22	28,22
2. Zink in Zinkvitriol; Platin in Salpetersäure von 1,213 spec. Gew.	28,43	27,71	27,75
3. Zink in Zinkvitriol; Kohle in Salpetersäure von 1,213 spec. Gew.	26,29	26,15	26,19
4. Zink in Zinkvitriol; Kupfer in Kupfervitriol	18,83	18,88	19,06
5. Silber in Cyankalium; Kochsalz; Kupfer in Kupfervitriol	14,08	14,27	14,29
Dasselbe Element, später. . . .	13,67	13,94	13,82
Dasselbe Element, noch später .	12,35	12,36	12,26

Das Zink der Elemente 1 — 4 war unrein und nicht amalgamirt; die Kohle des Elementes 3 war der Art, wie man sie zur Erzeugung des galvanischen Lichtes verwendet.

Diese Versuche beweisen zur Genüge die Proportionalität der Spannungsdifferenz an den Polen der geöffneten Kette mit der elektromotorischen Kraft der geschlossenen Kette.

In einer zweiten Versuchsreihe wurde die Vertheilung der elektrischen Dichtigkeit auf dem Schliessungskreise der geschlossenen Säule bestimmt [1]).

Bei allen diesen Versuchen wurde stets die untere Condensatorplatte durch einen gleichartigen Drath zur Erde abgeleitet, und zugleich ein Punkt a des Schliessungskreises mit diesem Ableitungsdrath verbunden. Es wurden nun verschiedene Punkte b_1, b_2 der Schliessung mit der oberen Collectorplatte verbunden, und die Elektricität derselben an das Dellmann'sche Elektrometer übertragen. Die Anzeigen desselben, d. i. die Ladungen des Condensators müssen jedesmal den elektrischen Dichtigkeiten an den Punkten der Schliessung b_1, b_2 u. s. f. proportional sein.

Verbindet man den Punkt a direct mit der unteren isolirten Condensatorplatte, den Punkt b_1, b_2 u. s. f. mit der oberen, so zeigt sich dasselbe Verhältniss zwischen den Ladungen des Condensators wie bei dem oben beschriebenen Verfahren, ein Beweis, dass die Ableitung des Punktes a der geschlossenen Säule die elektrische Dichtigkeit in ihrem ganzen Umkreise überall um gleich viel geändert hat, wie dies aus den Betrachtungen in §. 101 folgt.

In den Schliessungskreis wurden nun dünne Dräthe eingefügt, die auf einen Rahmen zwischen Stecknadeln in Form eines Zickzacks gewunden waren.

Wurde eine Ecke des Drathzickzacks als Punkt a betrachtet und abgeleitet, und andere Ecken b_1, b_2 am Condensator geprüft, so erwies sich ihre Elektricität positiv, wenn sie dem positiven Pol der Säule näher lagen, negativ, wenn sie dem negativen Pol derselben näher lagen als Punkt a.

Dabei stieg die Elektricität der Punkte b proportional ihrem Abstand von a. Das Gefälle der elektrischen Dichtigkeit war also im ganzen Drath constant.

An einem aus zwei verschieden dicken Enden Silberdrath zusammengelötheten und im Zickzack aufgespannten Drath wurde ein Punkt a oder a_1 auf einem der zwei Enden abgeleitet, und dann ein Punkt b oder b_1 auf denselben am Condensator geprüft. Die Punkte a und b, a_1 und b_1 waren so gewählt, dass ihre Abstände ab und $a_1 b_1$ gleich waren. Es verhielten sich die Dichtigkeiten b und b_1 umgekehrt wie die Dicken der Dräthe. Die Gefälle der Elektricitäten sind also den Querschnitten der Dräthe umgekehrt proportional.

An einem ebenso aus einem dickeren Neusilberdrath und dünneren Kupferdrath zusammengelötheten Zickzack verhielten sich die Gefälle wie die Widerstände der Dräthe, also umgekehrt wie ihre Querschnitte und direct wie ihre specifischen Widerstände. An der Grenzstelle der Dräthe

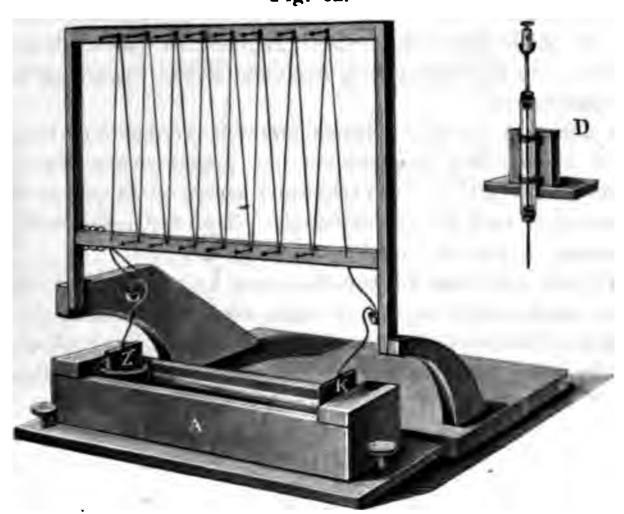
[1]) Kohlrausch, Pogg. Ann. Bd. LXXVIII. S. 1. 1849.

:onnte kein Sprung der elektrischen Dichtigkeit beobachtet werden, da lie Metalle derselben, ebenso wie der zum Condensator führende Drath, ler Spannungsreihe folgen.

Dasselbe Resultat ergab sich bei Prüfung der elektrischen Dichtigteit in den flüssigen Leitern. Es wurde zu diesen Versuchen das Element selbst aus einem langen Holzkasten *A* (Fig. 62) gebildet, der mit



Fig. 62.



ıpfervitriollösung gefüllt war, und an dessen einem Ende eine Kupferatte *K* stand, an dessen anderem Ende ein mit Zinkvitriollösung gellter Thoncylinder sich befand, der eine der Kupferplatte parallele nkplatte *Z* enthielt. Von zwei Kupferdräthen *D*, welche in die Kupfertriollösung in verschiedenen Entfernungen an isolirten Brettchen ein:senkt waren, wurde der eine zur Erde abgeleitet, der andere mit der ›llectorplatte des Condensators verbunden. Es zeigte sich wieder eine it dem Abstand der Dräthe proportionale Zunahme der elektrischen ichtigkeit.

Wurden die Kupferdräthe bis auf ihr äusserstes Ende lackirt und ın in die Lösung eingesenkt, so blieb bei verschieden tiefem Einsenken e Angabe des Elektroskopes dieselbe, so dass man etwa vermuthen önnte, dass für den ganzen Querschnitt der Flüssigkeit dasselbe Gefälle :r elektrischen Dichtigkeit stattfände, wie auf ihrer Oberfläche.

Immerhin würde sich dasselbe Resultat ergeben, wenn sich auch im ınern der Flüssigkeit gar keine Elektricität befindet. Es kann die auf :r Oberfläche der Flüssigkeit angehäufte Elektricität durch die Lackhicht des Drathes hindurch in demselben eine nahezu gleiche Menge ıtgegengesetzter Elektricität binden und dafür eine ebenso grosse Menge r gleichartigen Elektricität *in den Condensator* übergehen. Der Ein-

fluss der verschiedenen Dicke der Lackschicht auf den eingesenkten Dräthen auf die Quantität der in ihnen gebundenen Elektricität würde wohl kaum bei den Versuchen bemerkbar sein. Dies hat auch Kohlrausch gefunden.

Zahlenwerthe hat Kohlrausch für die eben angeführten Sätze nicht angegeben.

Endlich wurde das eben beschriebene parallelepipedische Element durch einen dünnen Zickzackdrath von Messing geschlossen, dessen Enden in die an die Zink- und Kupferplatte angesetzten Quecksilbernäpfe eintauchten, und nun die Vertheilung der elektrischen Spannung im ganzen Umkreise untersucht.

Nach der in §. 16 angegebenen Methode konnte Kohlrausch die Summe der elektrischen Spannungen der geschlossenen Daniell'schen Kette, „ihre Triebkraft" D, im Verhältniss zu der elektroskopischen Spannung A zwischen zwei direct aneinander gelegten Kupfer- und Zinkplatten bestimmen; es war $A = 4{,}17$; $D = 8{,}79$.

Denkt man sich jetzt die verschiedenen Leiter der Kette in reducirten Längen ausgedrückt, so ist in allen einzelnen Theilen der Leitung das Gefälle der Elektricitäten dasselbe, und nur an den Stellen der elektromotorischen Erregungen ändern sich die elektrischen Dichtigkeiten plötzlich. Wurde also ein Punkt der Leitung abgeleitet, ein anderer, der stets von dem ersten um eine bestimmte reducirte Länge entfernt war, am Condensator untersucht, so musste sich, wenigstens in den einzelnen Theilen der Leitung, eine dem Abstand der Punkte proportionale Ladung des Condensators ergeben. Dasselbe musste stattfinden, wenn man z. B. das Quecksilbernäpfchen der Zinkplatte des Elementes durch einen Kupferdrath ableitete, und nun den Messingdrath der Leitung, oder die Kupferplatte, oder auch die Kupfervitriollösung an verschiedenen Punkten durch einen Kupferdrath mit dem Condensator verband. Es wird nämlich durch den Contact der verschiedenen im Schliessungskreise befindlichen Körper mit dem Kupferdrath stets eine elektromotorische Kraft erzeugt, die den zwischen seinem Berührungspunkte und dem die Zinkplatte ableitenden Kupferdrath in der Schliessung vorhandenen elektromotorischen Kräften gleich und entgegengesetzt ist.

Es wurde nun der Leitungswiderstand des Messingdrathes, des Elementes und der Kupfervitriollösung in demselben gemessen, und danach die reducirte Länge der ganzen Schliessung zu $l = 1117{,}5$ berechnet. Ebenso wurden die reducirten Längen λ einzelner Theile der Schliessung, vom Quecksilbernapf der Zinkplatte an durch den Schliessungsdrath hindurch gerechnet, bestimmt.

Bezeichnet nun wie oben $D = 8{,}79$ die gesammte Triebkraft der Kette, so ist die elektroskopische Spannung u an den einzelnen Punkten der Leitung:

$$u = D\,\frac{\lambda}{l}.$$

Die folgende Tabelle stellt einige der Art berechnete Werthe u mit
ı beobachteten zusammen. In der ersten Reihe derselben sind die auf-
ander folgenden Punkte der Leitung, die untersucht wurden, angege-
ı. Die Punkte α, β, γ liegen auf dem Messingdrath, δ im Quecksilber-
pf der Kupferplatte, ε, ζ, η, ϑ in der Kupfervitriollösung in ungefähr
ichen Abständen von einander.

	λ	u berechnet	u beobachtet
α	118,5	0,93	0,85
β	237	1,86	1,85
γ	355,5	2,80	2,69
δ	474	3,73	3,70
ε	610,3	4,80	5,03
ζ	745,3	5,86	5,99
η	879	6,91	6,93
ϑ	1014	7,98	7,96

Diese Zahlen beweisen zur Genüge die Richtigkeit der Ohm'schen
ormel für die Vertheilung der elektrischen Spannung.

Bei anderen Versuchen [1]) wurde das Daniell'sche Element durch ein
lvanometer und einen Rheostaten geschlossen, und, während die totale
ducirte Länge l der Kette durch den letzteren geändert wurde, di
annung u an einem Punkte gemessen, der von der abgeleiteten Zink-
atte des Elementes aus jenseits jener eingeschalteten Leiter sich befand,
d von der Zinkplatte um die reducirte Länge λ abstand. Es ergab sich:

λ	l	$u = D\frac{\lambda}{l}$ berechnet	beobachtet
339,7	467,4	6,12	6,20
136,5	264,2	4,35	4,48
22,9	150,6	1,28	1,42
8,1	135,8	0,50	0,58
3,6	131,3	0,22	0,26

Hiernach hat die Länge der Schliessung und die Intensität des Stro-
s in derselben keinen Einfluss auf die Spannung D an den Polen.

Für schlechte Leiter hat Gaugain [2]) das Ohm'sche Gesetz geprüft. **103**
n grösseres Elektroskop, das Ladungselektroskop, welches event. noch
it der einen Belegung eines geladenen Condensators verbunden war,
ssen andere Belegung zur Erde abgeleitet war, wurde durch den einen
er den anderen von zwei gleichen Baumwollfäden, und dann durch beide
ntereinander mit der Erde verbunden und, nachdem sich ein constanter
stand der elektrischen Vertheilung in den Fäden hergestellt hatte, die

[1]) Kohlrausch, Pogg. Ann. Bd. LXXIX, S. 183. 1850*. — [2]) Gaugain, Ann. Chim. et de Phys. T. LIX, p. 5. 1860*.

Zeit t der Verminderung des Ausschlages von 20° bis 17° bestin
Dieselbe betrug bei den drei Versuchen z. B. 93, 94, 183 Sec. Blieb
Elektroskop isolirt, so verlor es die gleiche Elektricitätsmenge Q
($T =$) 120 Sec. Durch die Ableitung zur Erde wird also in der Zeitein
dem Elektroskop die Elektricitätsmenge $\frac{Q}{t} - \frac{Q}{T}$ entzogen, oder
Verlust der Elektricitätsmenge Q sind die Zeiten $\frac{tT}{T-t}$ erforderl
welche sich hiernach zu 94,2; 95,2; 187,7 ergeben. Es ist also di
der Zeiteinheit durch die Fäden zur Erde gehende Elektricitätsme
oder die Stromintensität in denselben der Länge derselben umgek
proportional. — Es wurde ferner das auf constanter Ladung erhalt
Ladungselektroskop mittelst eines einzelnen Baumwollfadens oder zw
paralleler Fäden von doppelter Länge mit einem zweiten kleineren E
troskop, dem sogenannten Entladungselektroskop, verbunden, in welc
sich neben dem einen Goldblättchen eine zur Erde abgeleitete Me
kugel befand. Es wurde darauf bestimmt, wie oft das Goldblättchen
letztere anschlug, bis das Elektroskop entladen war. In beiden Fä
waren die Zahlen der Entladungen nahezu gleich. — Wurde das auf
Ausschlag geladene Ladungselektroskop mit dem einen Ende eines 6 M
langen Fadens verbunden, das andere Ende desselben zur Erde abgele
und ein zweites, dem ersteren ganz gleiches Elektroskop an die Mitte
Fadens gebracht, so zeigte es einen Ausschlag von 14°. Wurde
Elektroskop direct an das Ladungselektroskop gelegt, so nahm es el
falls den Ausschlag 14° an. Es ist also die Spannung in der Mitte
Fadens die Hälfte von der Spannung an der Elektricitätsquelle. Dass
ergab sich, als der Faden erst isolirt einerseits mit dem Entladu
elektroskop A und am anderen Ende mit dem Ladungselektrosko
verbunden wurde, und dann von letzterem losgelöst wurde. Die Z
der Entladungen des ersteren Elektroskopes A gab die Ladung
Fadens. Wurde nun der Faden erst eine längere Zeit isolirt mit B
bunden und dann losgelöst und mit A verbunden, so war die Zahl
Entladungen das Doppelte.

Wurde das Ladungselektroskop durch den einen und den and
von zwei Fäden I und II mit der Erde verbunden, so betrugen
Zeiten, während welcher die Goldblättchen des Elektroskopes von
auf 15° sanken, bei I 76 Sec., bei II 215 Sec.; und als beide Fä
nebeneinander die Verbindung des Elektroskopes mit der Erde hers
ten, 56,5 Secunden. Sind die Widerstände der Fäden r_1 und r_2, so
der Widerstand der beiden parallelen Fäden $\frac{r_1 r_2}{r_1 + r_2}$. Da sich
die Abflusszeiten der Elektricitäten wie die Widerstände verhalten
muss auch $56,5 = \frac{76 \cdot 215}{76 + 215}$ ($= 56,15$) sein. Aehnliche Resultate
gaben andere Versuche. — Das Ladungselektroskop wurde ferner

geladen, und durch wiederholte Berührung mit einem Probescheibchen Ladung auf 19°, 15° und 10° reducirt. Die dazu erforderliche Zahl Berührungen betrug 34, 23, 62,3 und diesen ist also die jedesmalige lerung der Ladung des Elektroskopes proportional. Jetzt wurde das troskop wiederum auf 25° geladen, durch einen 25 Centimeter langen nwollfaden mit der Erde verbunden und die Zeiten beobachtet, in n die Goldblättchen wieder die obigen Ausschläge erlangten. Dieen betrugen 37,6, 25 und 71,3 Sec., welche sich wie 34 : 22,6 : 64,5 ıalten. Es wurde ebenso ein Elektroskop A auf einen bestimmten schlag constant geladen erhalten, durch einen Faden mit dem Entlagselektroskop B verbunden und die Zahl der Entladungen in einer ebenen Zeit bestimmt. Sodann wurde das Elektroskop A wiederum den, mit einem ganz gleichen berührt, so dass die Ladung auf die fte sank, welche wiederum constant erhalten wurde, und dasselbe nun rch zwei parallele, dem ersten Faden gleiche Fäden mit B verbunden. Die l der Entladungen desselben war in derselben Zeit die gleiche wie her. In beiden Fällen war also eine gleiche Elektricitätsmenge durch Fäden gegangen. Da nun der doppelte Faden unter sonst gleichen ständen die doppelte Elektricitätsmenge fortführt, so muss also in len Fällen der Elektricitätsfluss der Spannung der Elektricitätslle proportional sein. — Wurden endlich die Elektroskope A und B ch neun parallele Fäden verbunden, gleichviel ob dieselben unmittel- oder in gewissen Abständen nebeneinander lagen, so betrug die Zahl Entladungen 41,4 und 42,2 in 3 Minuten. Ist also der Strom der ctricität constant geworden, so ist derselbe dem Querschnitt des ers direct proportional und von der Gestalt seiner Oberfläche unabzig. — Wurden zwei Oelsäulen, die sich in halbcylindrischen Schellacken befanden, deren Endflächen mit Stanniol belegt waren, einerseits dem Ladungselektroskop, andererseits mit der Erde verbunden, und ielten sich die Querschnitte der Säulen wie 1 : 3, so betrugen die en, bis der Ausschlag der Goldblätter des Ladungselektroskops von bis 17° fiel, respect. 88,33 und 30,25 Secunden. Diese Zeiten sind umgekehrt proportional dem Querschnitt. — Eben dasselbe ergab durch Anwendung der anderen Beobachtungsmethoden.

Wir haben jetzt die durch die Versuche von Kohlrausch und ıgain bestätigten Betrachtungen von Ohm über die Bildung des galschen Stromes zunächst in Leitern von geringem Querschnitt, in soınnten linearen Leitern, wie Dräthen u. s. f. den allgemeinen Gesetzen Elektricitätslehre entsprechend strenger zu begründen. Sind Elekitäten im Gleichgewichtszustande auf Leitern vertheilt, so befindet sich ihnen keine freie Elektricität. Sind die Elektricitäten in den Leitern, beim galvanischen Strome in dauernder Bewegung, so ist dies nicht vornherein vorauszusehen. In jedem Falle indess wird, wenn sich das tential der freien Elektricitäten auf die Punkte im Inneren der Leiter 104

in irgend einer Richtung N um dV ändert, wenn wir um den unendlich kleinen Werth dN fortschreiten, die beschleunigende Kraft, mit der die Einheit der Elektricitätsmenge in der Richtung N fortgetrieben wird, daselbst gleich $-\frac{dV}{dN}$ sein (vergl. §. 4).

Betrachten wir nun die Vertheilung der Potentiale in einem Schliessungskreise, der aus linearen Leitern besteht, so wird dieselbe, abgesehen von den den Contactstellen zunächst liegenden Stellen, nach den gleichen Gesetzen stattfinden, wie die Vertheilung der elektroskopischen Kräfte Ohm's. Nehmen wir zunächst an, dass auch in einem geschlossenen Kreise, durch den ein Strom fliesst, die elektromotorischen Kräfte an der Contactstelle der heterogenen Körper und mit ihnen die Differenz $V_b - V_a$ der Potentiale an beiden Seiten der Contactstelle dieselben bleiben, wie im offenen Schliessungskreise bei der statischen Anordnung der Elektricitäten, so entspricht, da auch die Differenz der elektroskopischen Kräfte der elektromotorischen Kraft proportional ist, dieselbe ebenfalls der Potentialdifferenz $V_b - V_a$. Sodann ist in jedem Leiter der Schliessung, wenn wir von einem Punkte desselben zu dem in der Entfernung dN nächst liegenden fortschreiten, die relative Vertheilung der freien Elektricitäten in Bezug auf denselben die gleiche, nur dass die Dichtigkeit der in gleicher Richtung und Entfernung auf ihn wirkenden elektrischen Massen in dem Verhältniss der Dichtigkeiten an beiden Punkten vergrössert ist. Die Aenderung des Potentials dV im Verhältniss zu der Entfernung dN, $\frac{dV}{dN}$ wird also dem Gefälle der elektroskopischen Kräfte proportional sein.

Nehmen wir an, dass in jeder Volumeinheit der verschiedenen Leiter in der Schliessung überall die gleichen Quantitäten positiver und negativer Elektricität vorhanden sind, so wird die Menge positiver Elektricität, welche in der Zeiteinheit durch jeden Querschnitt dw derselben geführt wird,

$$q = \mp k\, dw\, \frac{dV}{dN},$$

wo k eine von der Natur der einzelnen Leiter abhängige, näher zu bestimmende Constante, ihre specifische Leitungsfähigkeit ist, und das negative Vorzeichen gewählt ist, da sich z. B. die positive Elektricität in der Richtung der Abnahme des Potentials bewegt. Eine gleiche Menge negativer Elektricität fliesst in entgegengesetzter Richtung. In den verschiedenen Theilen der Leitung ist der den Gefällen der elektroskopischen Kräfte proportionale Werth $\frac{dV}{dN}$ dem Querschnitt dw der einzelnen Leiter und ihrer specifischen Leitungsfähigkeit k umgekehrt proportional. Hiernach fliesst also durch jeden Querschnitt der ganzen Leitung, auch wenn sich dabei k und dw ändern, die gleiche Elektricitätsmenge q.

Die Zersetzung der zusammengesetzten Körper durch den galvanischen Strom, sowie seine Wirkung auf die Magnetnadel muss im All-

meinen nur von der Quantität Elektricität abhängen, die in jedem ›ment in den zu zersetzenden Körper eintritt, oder bei der Magnetnadel rbeifliesst. Ist also die Intensität eines einfachen, unverzweigten Stroes in allen Theilen seiner Leitung dieselbe, wie es die Erfahrung lehrt, muss in der That durch alle Querschnitte der Leitung in der Zeiteinit eine gleiche Elektricitätsmenge fliessen. Es kann dann auch an keiner elle der Leitung eine Ansammlung von freier Elektricität stattfinden.

Als Einheit der Leitungsfähigkeit k setzen wir hiernach diejenige nes Körpers, in welchem vermöge der Potentialdifferenz $\frac{dV}{dN} = 1$ durch en Querschnitt Eins in der Zeiteinheit die Elektricitätsmenge Eins gehrt wird. Die Formel

$$q = -kdw \cdot \frac{dV}{dN} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 1)$$

st schon von Ohm entwickelt worden, nur unter der nicht ganz ichtigen Annahme, dass die freien Elektricitäten, die an verschiedenen tellen der Oberfläche der Leiter angehäuft sind, sich mit gleicher Dichigkeit auch durch den ganzen Querschnitt hindurch verbreiten. Ist dann ie Dichtigkeit in einem Querschnitt gleich U, so ist die in der Zeiteineit durch jeden Querschnitt geführte Elektricitätsmenge

$$q = -kdw \frac{dU}{dN},$$

o also nur die Dichtigkeit U an Stelle des Potentials V gesetzt worın war. —

Ist die reducirte Länge des die Quelle der elektromotorischen rregung schliessenden Leiters gleich l, der Querschnitt derselben conınt dw, sind die Werthe des Potentials an seinen beiden Enden gleich V_0 und V_l, so ist die durch den ganzen Leiter in der Zeiteinheit gehrte Elektricitätsmenge 105

$$Q = \int_0^l q\,dN = -kdw\,(V_l - V_0),$$

ıd die durch jeden einzelnen Querschnitt fliessende Elektricitätsmenge

$$q = kdw \frac{V_0 - V_l}{l} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 2)$$

In den verschiedenen Theilen der Leitung ist hiernach auf gleiche ängen l der den Gefällen daselbst proportionale Werth $V_l - V_0$ proporional dem Leitungswiderstand der Dräthe.

Diese Formel entspricht völlig dem Ohm'schen Gesetze, welches die Beziehung der Intensität I zur elektromotorischen Kraft E und dem Leitungsvermögen $K = \frac{kdw}{l}$ der Schliessung durch die Formel

$$I = KE = \frac{kdw}{l} \cdot E \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 3)$$

hinstellt. In der Formel 2) ist $V_0 - V_l$ der an den Enden der Leitung wirksamen elektromotorischen Kraft gleich, so dass also

$$I = q.$$

Die Intensität des Stromes ist also gleich der in der Zeiteinheit durch jeden Querschnitt der Leitung geführten Elektricitätsmenge.

In welcher Weise die Bewegung der beiden Elektricitäten in den Leitern vor sich geht, werden wir erst am Schluss des Werkes zu betrachten haben. Folgen wir der Analogie des Verhaltens der durch den Strom zersetzbaren Körper, z. B. der Erregerflüssigkeit in der Kette (§. 34), so würden wir vorläufig annehmen können, dass durch die Kraft $\frac{dV}{dN}$ in jedem Molecül der Körper die beiden entgegengesetzten Elektricitäten getrennt und mit einer dem Werth $k\frac{dV}{dN}$ proportionalen Geschwindigkeit nach entgegengesetzten Richtungen getrieben würden, um sich auf ihren Wegen mit den ihnen entgegenkommenden entgegengesetzten Elektricitäten der benachbarten Molecüle zu vereinen. In zersetzbaren Körpern würde diese Bewegung der Elektricitäten mit der Bewegung der sie enthaltenden Bestandtheile ihrer Körper verbunden sein. Es würden so in den Leitern abwechselnd entgegengerichtete Ströme positiver und negativer Elektricitätsmengen $\pm q$ fliessen. — Nach anderen Annahmen würden indess durch die beschleunigenden Kräfte zwei nebeneinander laufende, entgegengesetzt gerichtete Ströme erzeugt werden, deren jeder in der Zeiteinheit durch alle Querschnitte die Elektricitätsmenge $\pm \frac{1}{2} q$ mit sich fortführte.

106 Die Normale N ändert ihre Lage nach dem Ort der in der Schliessung betrachteten Leiterelemente. Bezieht man dieselben auf ein rechtwinkliges Coordinatensystem ($x y z$), und bildet die partiellen zweiten Differentialquotienten $\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}, \frac{\partial^2 V}{\partial y^2}, \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$, so ergiebt sich unter Berücksichtigung der Gleichung 1):

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = 0 \quad \ldots\ldots\ldots \quad 4)$$

Diese Gleichung besagt nach der Potentialtheorie, dass die freien Elektricitäten, wie bei dem Gleichgewichtszustande statischer Elektricitäten, so auch in der Stromesbahn auf der Oberfläche der Leiter verbreitet sind. Zu dieser Gleichung sind noch drei andere hinzuzufügen. Da an der Oberfläche der Leiter keine Elektricität aus denselben heraustritt, wenn wir die Abgabe an die umgebende Luft vernachlässigen, so muss daselbst der Elektricitätsstrom Null sein, d. h. für die Punkte der Oberfläche ist

$$\frac{dV}{dN} = 0 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 5)$$

·en sich ferner zwei Leiter von der Leitungsfähigkeit k_1 und k_2 er Stelle, wo in ihnen die Potentiale resp. V_1 und V_2 sind, so damit daselbst keine Anhäufung von freier Elektricität eintrete,

$$k_1 \frac{dV_1}{dN} + k_2 \frac{dV_2}{dN} = 0 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 6)$$

h muss, wenn zwischen den einander berührenden Körper eine motorische Kraft $E_{1,2}$ auftritt,

$$V_2 - V_1 = E_{1,2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 7)$$

ei allen diesen Betrachtungen wird vorausgesetzt, dass die ganze ng der elektromotorischen Kraft während der Dauer des Stromes in einem Zuwachs an lebendiger Kraft, also in einer steten Zunahme schwindigkeit der Elektricität und entsprechenden Steigerung der ntensität bestehe, was der Erfahrung widerspricht, sondern dass e völlig für eine andere Arbeitsleistung, wie für die Erzeugung ärme, verbraucht wird. Man pflegt diesen Satz wohl auch auszu- n, indem man sagt, die Elektricität habe ein verschwindend Beharrungsvermögen.

III Stromverzweigung in linearen Leitern.

ird der Stromkreis einer galvanischen Säule ZK nicht durch eine e Leitung gebildet, sondern ist die Leitung verzweigt, wie z. B. in (a. f. S.), so lassen sich die Intensitäten des Stromes in jedem en Theile der Schliessung $AZKB$, AE, AD, ED, EB, BD aus m'schen Gesetze und den Formeln des §. 106 ableiten. Dies ist ann noch möglich, wenn nicht nur eine, sondern mehrere elektro- che Kräfte in den verschiedenen Zweigen wirksam sind. Dies n ist schon früher für specielle Fälle von Ohm [2]), Pouillet [3]), später ggendorff [4]) und W. Weber [5]), und zuletzt in ganzer Allge- it von Kirchhoff [6]) gelöst worden. 107

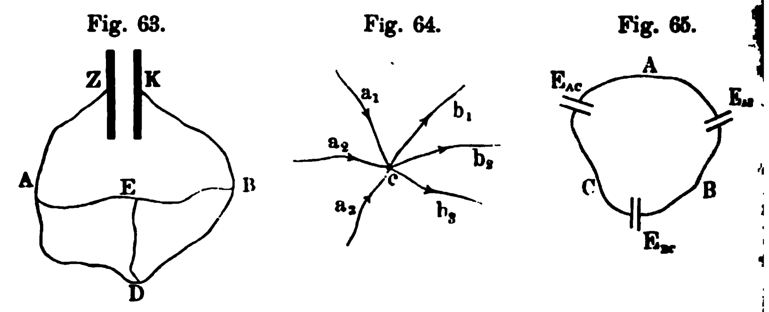
ir wollen die Leiter zunächst als linear annehmen, und da, wo von anderer Gestalt in die Leitung eingeschlossen sind, dieselben ineare Leiter von gleichem Widerstand ersetzt denken.

Kirchhoff, Pogg. Ann. Bd. LXXVIII, S. 506. 1849*. — [2]) Ohm, vgl. §. 91*. — let, vgl. §. 93*. — [4]) Poggendorff, Pogg. Ann. Bd. LIV, S. 172. 1841*. S. 158 und 511. 1842*. — [5]) Weber, Pogg. Ann. Bd. LXVII, S. 273. — Auch Henrici, Pogg. Ann. Bd. LIII, S. 279. 1841*. — [6]) Kirchhoff, n. Bd. LXIV, S. 512. 1845*; Bd. LXXII, S. 497. 1847* u. Bd. LXXV, S. 189.

Treffen in dem Punkte c (Fig. 64) eine Anzahl Dräthe, a_1 a_2 a b_1 b_2 b_3 zusammen, und fliesst durch die einen a_1 a_2 ... der galvanisch Strom zum Punkt c hin, durch die anderen b_1 b_2 ... von demselben fort so muss die Summe der Intensitäten sämmtlicher Ströme in den einzelnen Dräthen:

$$I_{a1} + I_{a2} + \ldots I_{b1} + I_{b2} = \Sigma I = 0 \quad \ldots \ldots 1$$

sein. Es sind hierbei die Intensitäten derjenigen Ströme, welche vom Punkte c fortfliessen, mit entgegengesetztem Vorzeichen zu nehmen, als



die der zu ihm hinfliessenden Ströme. Würde diese Summe nicht Null sein, so fände an dem Punkt c eine Anhäufung von Elektricität statt.

Ist ferner in einem geschlossenen Kreise von Leitern A, B, C... (Fig. 65), an deren Berührungsstellen elektromotorische Kräfte E_{AB}, E... u. s. f. thätig sind, der Widerstand der einzelnen Leiter gleich r_a, r_b ... bezeichnen wir die Potentiale der freien Elektricitäten auf das Innere an beiden Enden jedes Leiters mit V_a und v_a, V_b und v_b u. s. f., und ist die Intensität des, jeden einzelnen Leiter durchfliessenden Stromes gleich I_a, I_b, so ist:

$$I_a = \left(\frac{V_a - v_a}{r_a}\right) \text{ oder } r_a I_a = V_a - v_a$$

ebenso

$$r_b I_b = V_b - v_b$$

$$r_c I_c = V_c - v_c$$

oder beim Addiren $\Sigma r I = V_a - v_a + V_b - v_b + V_c - v_c$.

Die Werthe $V_b - v_a$, $V_c - v_b$ sind nun unmittelbar den elektromotorischen Kräften E_{AB}, E_{BC} ... gleich, so dass wir in einem geschlossenen Kreise haben:

$$\Sigma r I = \Sigma E \quad \ldots \ldots \ldots \ldots 2$$

Die Intensitäten sind auch hier alle nach derselben Richtung fortschreitend als positiv gezählt. Man bezeichnet die Formeln 1) und 2) häufig mit dem Namen des Kirchhoff'schen Gesetzes.

108 Bosscha[1]) hat zu diesen Theoremen einige Zusätze gegeben, die die Rechnung zuweilen wesentlich erleichtern.

---

[1]) Bosscha, Pogg. Ann. Bd. CIV, S. 460. 1858*.

1) Ist in einem System von linearen Leitern, welches beliebige elektromotorische Kräfte enthält, in einem derselben A die Intensität des Stromes Null, so kann man ihn, und die etwa darin befindliche elektromotorische Kraft ohne Aenderung der Intensität der Ströme in den übrigen Leitern fortnehmen.

2) Ist in jenem Leiter A zugleich keine elektromotorische Kraft enthalten, so kann man auch seine Endpunkte m und n direct mit einander verbinden. Ist eine elektromotorische Kraft in ihm vorhanden, so muss man hierbei eine ihr gleiche und gleichgerichtete Kraft in allen in m oder in n endigenden Leitern anbringen.

3) Befinden sich in einem System von linearen Leitern zwei Leiter a und b, so dass eine in a befindliche elektromotorische Kraft in b keinen Strom erzeugt, so kann man, ohne die Intensität in b zu ändern, Leiter a durchschneiden, und ebenso, ohne die Intensität in a zu ändern, Leiter b durchschneiden. Auch kann man die Endpunkte des durchschnittenen Leiters direct vereinen.

Diese Sätze sind ohne Schwierigkeit aus den Kirchhoff'schen Formeln abzuleiten. Sie sind oft sehr bequem, um in verzweigten Leitungen die Intensität des Stromes in den verschiedenen Zweigen zu bestimmen.

109 Wir wollen von der Anwendung der Kirchhoff'schen Formeln einige Beispiele geben.

Durch die elektromotorische Kraft E möge in dem Drath Eab ein Strom von der Intensität I_1 erzeugt werden, welcher sich bei b in die zwei Dräthe bcd und bed theile, um bei d wieder in den zur Stelle der elektromotorischen Erregung E führenden Drath dfE zu treten. Es sei:

Fig. 66

die Intensität des Stromes im Drath $baEfd$ $= I_1$,
der Widerstand dieses Zweiges der Leitung $= r_1$
die Intensität im Drath bcd $= I_2$,
der Widerstand dieses Drathes $= r_2$,
die Intensität im Drath bed $= I_3$,
der Widerstand dieses Drathes $= r_3$.

In dem Kreise $bcde$ ist keine elektromotorische Kraft thätig, folglich muss nach Formel 2) §. 107:

$$I_2 r_2 - I_3 r_3 = 0 \quad \ldots \ldots \ldots \quad 1)$$

ein. Die Intensitäten der Ströme in diesen beiden parallelen Zweigen verhalten sich also umgekehrt wie ihre Widerstände.

Es ist ferner nach derselben Formel:

Im Kreise $EabcdfE$ $\quad I_1 r_1 + I_2 r_2 = E \ldots \ldots 2)$

„ „ $EabedfE$ $\quad I_1 r_1 + I_3 r_3 = E \ldots \ldots 3)$

und nach Formel 1): $\quad I_1 - I_2 - I_3 = 0 \ldots \ldots 4)$

Substituirt man die Werthe I_2 und I_3 aus 2) und 3) in 4), s hält man:

$$I_1 = \frac{E(r_2 + r_3)}{r_1 r_2 + r_2 r_3 + r_3 r_1} \quad \ldots \ldots \ldots$$

Beim Einsetzen dieses Werthes in 2) und 3) ergiebt sich:

$$I_2 = \frac{E r_3}{r_1 r_2 + r_2 r_3 + r_3 r_1} \quad \ldots \ldots \ldots$$

$$I_3 = \frac{E r_2}{r_1 r_2 + r_2 r_3 + r_3 r_1} \quad \ldots \ldots \ldots$$

Addiren wir die Intensitäten I_2 und I_3, so erhalten wir die I sität I_1.

Es ist demnach die Summe der Intensitäten in den parallelen gen des verzweigten Theiles des Schliessungskreises gleich der Inte des Stromes im unverzweigten Theile desselben.

Der Widerstand des gesammten Schliessungskreises W ergieb aus der Formel 5) für I_1:

$$W = \frac{E}{I_1} = \frac{r_1 r_2 + r_2 r_3 + r_3 r_1}{r_2 + r_3} = r_1 + \frac{r_2 r_3}{r_2 + r_3}.$$

Subtrahirt man hiervon den Widerstand r_1 des unverzweigten les der Schliessung, so ergiebt sich der Widerstand $r_{(2+3)}$ der b parallelen Zweige *bcd* und *bcd* zusammen:

$$r_{(2+3)} = \frac{r_2 r_3}{r_2 + r_3} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots$$

Aehnliche Resultate, wie für zwei parallele Zweige eines Schliess kreises erhält man für drei parallele Leiter, deren Widerstände und r_4 seien. Ihr Gesammtwiderstand r_3 ist dann:

$$r_{(2+3+4)} = \frac{r_2 \,.\, r_3 \,.\, r_4}{r_2 r_3 + r_3 r_4 + r_4 r_2}.$$

Man erhält diesen Werth, indem man den Widerstand $r_{(2+3)}$ z der parallelen Zweige, deren Widerstände r_2 und r_3 sind, nach Forn berechnet, und denselben dann zugleich mit dem Widerstand des d Leiters r_4 in dieselbe Formel einführt.

Diese letztere Formel ist schon von Ohm aufgestellt, und vo und Fechner durch Experimente bestätigt worden (siehe §. 91 un

110 Es sei ferner in einem Zweige der Schliessung *aEd* (Fi die elektromotorische Kraft E thätig, und in *a* und *d* theile sic Leitung in die Zweige *abd* und *acd*, die durch einen Drath *bc* Brücke, verbunden sind. Es sei die Intensität und der Widerstan Stromes

in Zweig:

$ab = i_1$ und r_1	$bd = i_2$ und r_2,
$ac = i_3$ und r_3	$cd = i_4$ und r_4,
$bc = i$ und r	$aEd = I$ und R.

ın hat man nach den Kirchhoff'schen Formeln:

in a und d: $I = i_1 + i_3 = i_2 + i_4$,

in b und c: $i = i_1 - i_2 = i_4 - i_3$.

Im Kreis abc: $ir = i_3 r_3 - i_1 r_1$,

" " cbd: $ir = i_2 r_2 - i_4 r_4$.

eraus folgt die Intensität des Stromes in der Brücke nach Elimi-
von R, i_1, i_2, i_3, i_4:

$$: \frac{r_3 r_2 - r_1 r_4}{(r_1 + r_3)(r_2 + r_4) + r(r_1 + r_2 + r_3 + r_4)} I \quad . \; . \; . \; . \quad 1)$$

enn auch noch I eliminirt wird:

$$: \frac{r_3 r_2 - r_1 r_4}{{}_{s}+r_3+r_4)R + (r_1+r_2)(r_3+r_4)\} + R(r_2+r_4)(r_1+r_3) + r_1 r_2 (r_3+r_4) + r_3 r_4 (r_1+r_2)} E.$$

r Strom in der Brücke i wird um so intensiver, je grösser die
z $r_3 r_2 - r_1 r_4$, je kleiner der Widerstand der Brücke r, und je
die Intensität I ist, d. h. je kleiner ausser den in der Verzweigung
:hen Widerständen der Widerstand R ist.

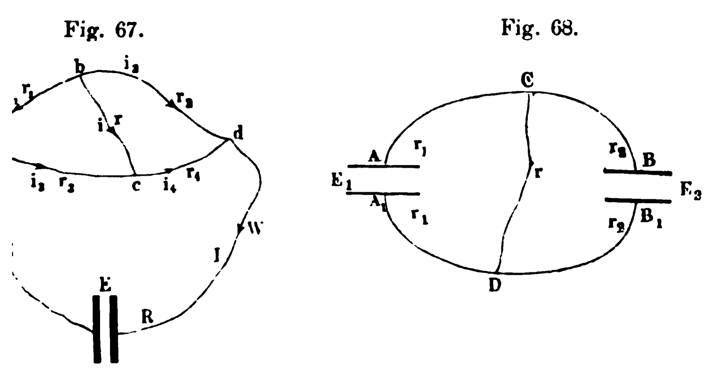
ɜ für die verschiedenen Zweige der Leitung berechneten Intensi-
immen nach Versuchen von Weber und Poggendorff mit der
ng völlig überein.

l der Strom in der Brücke verschwinden, so muss

$$r_3 r_2 - r_1 r_4 \quad \text{oder} \quad r_1 : r_2 = r_3 : r_4 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 2)$$

)ies folgt auch unmittelbar daraus, dass bei diesem Verhältniss
ı r_1, r_2, r_3 und r_4 die von a bis d in abd und acd sich gleich-
ändernden Potentialwerthe in b und c einander gleich sind; also
nen diese Punkte verbindenden Drath bc kein Strom fliessen kann.

Fig. 67. Fig. 68.



anderes Beispiel ist die Verbindung zweier Ketten AA_1 und BB_1 **111**
ei Dräthe AB und $A_1 B_1$, welche wiederum durch einen Drath CD
nder verbunden sind. Die elektromotorischen Kräfte der beiden
eien E_1 und E_2, die Widerstände der Zweige CAA_1D, CBB_1D
und r_2, der Widerstand des Zweiges CD sei r, die Intensität

der Ströme in den drei Zweigen sei I_1, I_2 und I. Dann ist in Kreisen AA_1DC und BB_1DC

$$E_1 = Ir + I_1 r_1,$$
$$E_2 = Ir + I_2 r_2,$$

und im Punkte C

$$I = I_1 + I_2.$$

Hieraus folgt:

$$I(rr_1 + r_1 r_2 + r_2 r) = E_1 r_2 + E_2 r_1.$$

1) Sind zuerst die Elemente AA_1 und BB_1 einander gleich so gestellt, dass z. B. A und B Zinkplatten, A_1 und B_1 Kupferplatt verdünnter Schwefelsäure sind, also die Elemente durch den Drath neben einander verbunden sind, so ist $E_1 = E_2$, also

$$I = \frac{E_1}{r + \frac{r_1 r_2}{r_1 + r_2}} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot$$

$\frac{r_1 r_2}{r_1 + r_2}$ ist aber der Widerstand der neben einander gestellten Elen AA_1 und BB_1 mit ihren unveränderlich gedachten Verbindu AC, CB, $A_1 D$, DB_1 mit dem Schliessungsdrath CD; so dass, wie §. 92 erwähnt wurde, zwei neben einander verbundene Elemente wi einzelnes von derselben elektromotorischen Kraft E_1, aber von kleir Widerstand wirken. Ist $r_1 = r_2$, so folgt:

$$I = \frac{E_1}{r + \frac{r_1}{2}}.$$

Die beiden neben einander gestellten gleichen Elemente wirke wie ein solches von gleicher elektromotorischer Kraft, aber von h Widerstand. Dasselbe lässt sich leicht ebenso von n neben einand stellten Elementen beweisen. Denken wir uns die Elemente unmitt aneinander gefügt, so dass die Platten des einen als Fortsetzun anderen dienen, so bilden sie ein $n$mal so grosses Element, welche auch nur, wie bekannt, dieselbe elektromotorische Kraft, aber da des Widerstandes hat, wie ein einfaches Element.

Sind die Elemente AA_1 und BB_1 wie vorher so gestellt, das Ströme im Kreise AA_1DB_1BC einander entgegen wirken und be nen wir die Intensität I_2 in dem Zweige CBB_1D, so ist

$$I_2 = -\frac{E_1 r - E_2(r + r_1)}{rr_1 + r_1 r_2 + r_2 r}.$$

Verändern wir den Widerstand r des Zweiges CD so lange, l dem Zweige CBB_1D kein Strom fliesst, also $I_2 = 0$ ist, so ist:

$$E_2 = E_1 \cdot \frac{r}{r + r_1} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot$$

Elemente $A A_1$ und $B B_1$ seien so gestellt, dass ihre Ströme se $A A_1 D B B_1 C$ sich addiren. Wir setzen dann statt E_2 den $E_{(2)}$. Aendern wir den Widerstand r_1 so ab, dass in dem kein Strom fliesst, also

$$I = 0$$

:

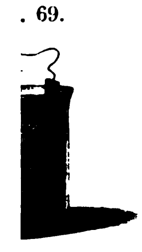
$$E_{(2)} = E_1 \cdot \frac{r_2}{r_1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 3)$$

esetze der Stromverzweigung scheinen in einem besonderen Ausnahme zu erleiden [1]). **112**

ein in der Axe einer Glasröhre gerade ausgespannter Platin-n Stromkreis einer Säule eingeschaltet wird, und man in die verdünnte Schwefelsäure giesst, so ändert sich der Ausschlag Stromkreis eingefügten Galvanometers kaum, und es scheint ne Seitenverbreitung des Stromes in die Flüssigkeit stattzu-s rührt indess nur daher, dass einmal die Leitungsfähigkeit keit gegen die des Drathes sehr klein ist, dann aber auch , wenn ein kleiner Theil des Stromes aus dem Drath in die übertritt, sogleich eine Abscheidung von Wasserstoff und n demselben sich bildet, welche den Zweigstrom in der Flüssig-it. Umgiebt man einen anderen oxydirbaren Drath, so einen gen, in einem grösseren Kasten ausgespannten Neusilberdrath [2]) vitriollösung, so bemerkt man freilich nur ein schwaches An-Stromintensität, zugleich aber eine Abscheidung von Kupfer n negativen Pol, eine Schwärzung und Corrodirung des Neu-s an dem dem positiven Pol der Säule zunächst liegenden Beweis, wie dennoch eine Seitenverbreitung des Stromes statt-

e Formeln der Stromverzweigung gestützt, hat Poggendorff [3]) re Annahme de la Rive's [4]) widerlegt, dass der in einer **113**

. 69.



Kette ZK (Fig. 69) erregte Strom nicht nur durch den Leitungsdrath von der Kupfer- zur Zinkplatte und durch die Lösung von der Zinkplatte zur Kupferplatte fliesse, sondern dass sich auch ein an einer bestimmten Stelle der Platten erregter Strom durch die übrigen Theile der Flüssigkeit selbst ausgleiche.

Wir wollen annehmen, der von de la Rive vorausgesetzte Rückstrom der Elektricität in der Flüssigkeit gehe nicht durch diese selbst, sondern

---

endorff, Pogg. Ann. Bd. LXIV, S. 54. 1845*. — [2]) Jacobi, Pogg. Ann. . 181. 1846*. — [3]) Poggendorff, Pogg. Ann. Bd. LVI, S. 353. 1842*, 241. 1844*. — [4]) De la Rive, Recherches de l'El. p. 145. 1836*. Pogg. , S. 517*; Archives de l'El. T. II, p. 481*.

durch einen Drath $l_{,,}$, welcher in der Flüssigkeit die beiden Platten d
Kette Z und K verbindet.

Ist dann die elektromotorische Kraft der Kette $= E$,
der Widerstand des Schliessungsdrathes l $= r$,
" " der Flüssigkeit der Säule $= r_1$,
" " des Drathes $l_{,,}$ $= r_2$,

so ist nach den Gesetzen der Stromverzweigung die Intensität des Strom

im Drath l $$I = \frac{E r_2}{r r_1 + r_1 r_2 + r_2 r},$$

im Drath $l_{,,}$ $$I_2 = \frac{E r}{r r_1 + r_1 r_2 + r_2 r},$$

in der Flüssigkeit $$I_1 = \frac{E\,(r \pm r_2)}{r r_1 + r_1 r_2 + r_2 r}.$$

Da die Flüssigkeit dem Durchgang des Stromes in der einen u
anderen Richtung gleichen Widerstand entgegensetzen muss, so muss d
Widerstand des Drathes $l_{,,}$, welchen wir für die den Rückstrom ver
telnde Flüssigkeit gesetzt haben, gleich dem der Flüssigkeit s
sein, also

$$r_2 = r_1,$$

also unter der Annahme des Rückstromes:

$$I = \frac{E}{2r + r_1} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots$$

während nach der Ohm'schen Formel:

$$I = \frac{E}{r + r_1} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots$$

Vermehrt man den Widerstand r des Schliessungsdrathes l um den
Werth ϱ, so ändert sich unter Annahme des Rückstromes die Intensität
I in:

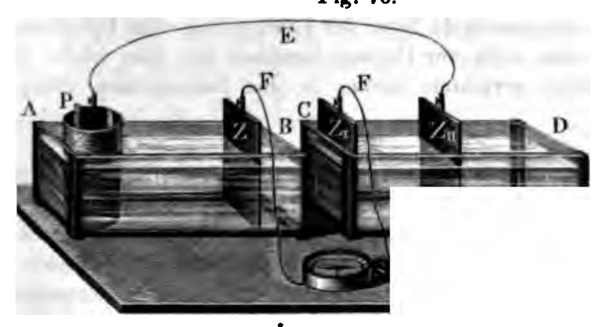
$$I_\varrho = \frac{E}{2\,(r + \varrho) + r_1}.$$

Wollte man durch Verkürzung der Flüssigkeitssäule die Intensität
auf das Frühere bringen, so müsste man den Werth r_1 um 2ϱ ändern.
Nach der einfachen Ohm'schen Formel wäre indess der Widerstand r_1
der Flüssigkeitssäule nur um den Widerstand ϱ zu verändern.

Poggendorff construirte nun ein Element, bestehend aus einem
parallelepipedischen Kasten AB (Fig. 70), welcher mit verdünnter
Schwefelsäure gefüllt war. An dem einen Ende des Kastens stand eine
Platte Z von amalgamirtem Zink, am anderen ein Thoncylinder, der
mit Salpetersäure gefüllt war, und in den ein Platinblech P eingesetzt
wurde. Die Platten Z und P wurden durch zwei Dräthe E und F mit
zwei Zinkplatten Z_1 und Z_2 verbunden, welche in einem dem Kasten AB
ganz gleichen, mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten Kasten CD ein-

t waren. In die Drathverbindung war ausserdem eine die Strom-
ität messende Sinusbussole S eingeschaltet. Wurde nun die

Fig. 70.



e Z_{II} um ein Ende ϱ von der Platte Z_I entfernt, so musste die
 Z in der Erregungszelle um eben so viel an die Thonzelle mit
Platinblech P herangeschoben werden, wenn die Sinusbussole die
Intensität des Stromes wie vorher angeben sollte. Der Wider-
der Kette musste also um eben so viel verringert werden, als der
eitung ausserhalb derselben zunahm. Dies widerspricht direct den
er Annahme eines Rückstromes hervorgehenden Folgerungen und
igt vollständig die Ohm'sche Formel.

Wenn nur bei Anwendung mehrerer, z. B. zweier Elemente ein
trom stattfände, so würde, wenn E die elektromotorische Kraft
Elementes, r_1 seinen Widerstand und r den Widerstand der Leitung
halb der zwei Elemente bezeichnete, die Intensität entsprechend
ormel 1):

$$I_2 = \frac{2E}{2r + 2r_1} = \frac{E}{r + r_1}.$$

Es wäre dann also bei Anwendung desselben Schliessungsdrathes
tensität des Stromes eines und zweier Elemente gleich; ein Resultat,
es der Erfahrung widerspricht.

Die Ansicht, dass gleichzeitig in Leitern, z. B. Dräthen, zwei Ströme **114**
tgegengesetzter Richtung fliessen können, ohne sich zu stören, ist
mer Weise auch in neuerer Zeit wieder zur Besprechung gekommen [1]).
s bemerkt man an einem Drath, der gleichzeitig in den Stromkreis
r gleich intensiver, entgegengesetzt gerichteter Ströme gebracht
weder eine magnetische Wirkung, noch eine Erwärmung, noch auch
chemische Action in einem in ihn eingefügten Voltameter.

Auch wenn man durch einen Stab, welcher aus zwei, mit ihren En-
aneinander gelötheten Stäben von Wismuth und Antimon gebildet

---

[1]) De la Provostaye u. Desains, Compt. Rend. T. XXXVII, p. 749. 1853*
ndere.

ist, und der sich in einem Luftthermometer befindet, zwei gleich stark Ströme in entgegengesetzter Richtung leitet, indem man jedes seiner Enden durch gleich lange Drathe mit beiden Polen einer Säule verbindet, erhält man nicht die geringste Spur der Erwärmung oder Erkältung der Lothstelle [1], so dass wohl zur Genüge bewiesen ist, dass solche gleich und entgegengesetzt gerichtete Ströme in den Leitern sich völlig aufheben.

5 Durch die Formeln der Stromverzweigung ist unmittelbar die früher häufig in verschiedener Form behandelte Frage erledigt, in welcher Richtung ein Strom in einem Drathe fliesst, durch welchen man als Nebenschliessung einige Elemente einer aus mehreren Elementen bestehenden geschlossenen Säule mit einander verbindet. Es kann in dieser Nebenschliessung je nach den Stellen ihrer Ableitung und der Anordnung des Schliessungskreises der Strom in der einen oder anderen Richtung fliessen, wie dies von Daniell [2]) beobachtet wurde. Ein einfaches Beispiel dieser Art bietet §. 111, wenn daselbst die beiden Ketten als Theile einer Säule, der Drath CD als Nebenschliessung angesehen wird. Die erste genaue Rechnung hierüber ist von Poggendorff [3]) angestellt. Fernere Berechnungen bei einer und mehreren Nebenschliessungen sind von v. Waltenhofen [4]) und Waszmuth [5]) ausgeführt worden.

Auch erklären sich hierdurch manche ältere Versuche. — So sol[len] sich z. B. zwei Ströme, die einander kreuzen, nicht stören. Senkt m[an] nach Marianini [6]) einen Würfel $ZZ_1\,KK_1$, dessen Seiten KK_1 aus Ku[pfer] und ZZ_1 aus Zinkplatten bestehen, in Salzwasser, und verbindet die [an] zwei gegenüber liegenden Seiten befindlichen Platten ZK mit den En[den] des Galvanometerdrathes, so bleibt der Ausschlag der Nadel in demsel[ben] ungeändert, wenn man auch noch die einander gegenüber stehen[den] Platten $Z_1 K_1$ durch einen Drath verbindet.

Ebenso soll, wenn eine Volta'sche Säule ZCu durch einen Me[tall]würfel M unterbrochen wird, und eine zweite Säule $Z_1\,Cu_1$ in einer ge[gen] die Richtung der ersten senkrechten oder geneigten Richtung gegen [den] Würfel gelegt wird, bei Schliessung von ZCu durch ein Galvanomete[r] der Ausschlag sich nicht ändern, wenn man die Säule $Z_1\,Cu_1$ durch e[inen] Drath D schliesst, oder sie geöffnet lässt.

Dieses Resultat wird offenbar in allen Fällen gelten, wenn die S[äu]len in der Weise angeordnet sind, dass sich in den Kreis MCu_1DZ nicht ein Theil des Stromes von ZCu verzweigt, und umgekehrt ein T[heil] von dem Strom der Säule $Z_1\,Cu_1$ in den Schliessungskreis $MZGCu$. Dasselbe wird z. B. stattfinden, wenn die Säulen gleiche elektromotori[sche]

---

[1]) ...na, Pogg. Ann. Bd. XCVIII, S. 99. 1856*. — [2]) Daniell, Phil. T[rans.] 148*. — [3]) Poggendorff, Pogg. Ann. Bd. LV, S. 511, 1842*. — [4]) ..., Wiener Berichte. Bd. XLII. 4 Oct. 1860*. — [5]) Waszmuth, ... Janr. 1868*. — [6]) Marianini, Ann. de Chim. et de Phys. T. ... Pogg. Ann. Bd. XVIII, S. 276. 1830*.

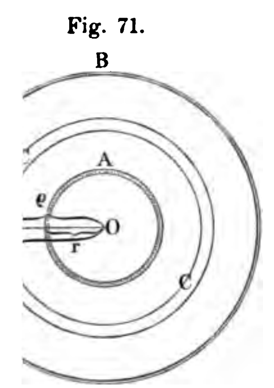
ıitzen und die Widerstände ihrer Schliessungskreise gleich gross ınn würden beide Säulen gewissermaassen nur eine Säule vom ı Querschnitt darstellen, deren Schliessungsbogen gleichfalls den ı Querschnitt besitzt. Die Gesammtintensität des Stromes wäre doppelte. Da aber nur die Hälfte des Stromes durch das Galvaströmt, so zeigt dieses die frühere Intensität.

IV. Ströme in körperlichen Leitern.

unsere bisherigen Betrachtungen bezogen sich auf Ströme, welche oder verzweigte lineare Leiter durchfliessen, deren Querschnitt ganzen Länge constant ist. Wir haben dabei stets angenommen, ꞉h den ganzen Querschnitt der Leiter hindurch die Intensität der lieselbe ist, und dass, wenn z. B. aus einem dünneren Leiter, ·ath, der Strom in einen Leiter von grösserem Querschnitt einich von der Eintrittsstelle an der Strom in dem dickeren Leiter h den ganzen Querschnitt hindurch verbreitet; eine Annahme, die ız gerechtfertigt ist. **116**

bt der Querschnitt der Leiter nicht constant, so verbreitet sich ınische Strom in verschiedenen Theilen des Querschnitts in verschiedener Intensität je nach dem Verhältniss und der Natur des Weges, den er in jeder Richtung zu durchfliessen hat. Der Widerstand eines solchen Leiters von variablem Querschnitt und die Vertheilung des Stromes in demselben kann dann durch Rechnung bestimmt werden.

Fig. 71.



Wir wollen zuerst einige einfache Beispiele hiervon angeben, in denen die Rechnung ohne Weiteres auszuführen ist. — Es seien (Fig. 71) zwei kreisförmige concentrische Leiter A und B vom Radius r und R in einer Flüssigkeit von dem specifischen Widerstande γ aufgenlich wie z. B. die Kupfer- und Zinkcylinder der Daniell'schen Es sei der Widerstand der Flüssigkeitsschicht zwischen beiden A und B zu bestimmen.

Widerstand w einer im Abstand ϱ vom Mittelpunkt O entfernsförmigen Schicht CC der Lösung von der Dicke $d\varrho$ ist pro. ihrer Dicke $d\varrho$, und umgekehrt proportional ihrem Umfang so:

$$w = \gamma \frac{d\varrho}{2\varrho\pi}.$$

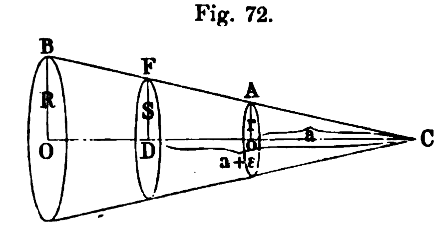
Der Gesammtwiderstand W der Flüssigkeit zwischen A und B ist demnach:

$$W = \frac{\gamma}{2\pi}\int_r^R \frac{d\varrho}{\varrho} = \frac{\gamma}{2\pi}\,log.\,\frac{R}{r}\ ^{1)}.$$

Es ist also der Widerstand nur von dem Verhältniss der Radien beider kreisförmiger Leiter, nicht von ihrer wirklichen Entfernung abhängig. Dieses Resultat ist experimentell von Saweljew [2]) bestätigt worden.

Es seien ferner (Fig. 72) zwei kreisförmige Platten A und B von den Radien r und R in einer Flüssigkeit vom specifischen Widerstande γ im Abstand e einander gegenüber gestellt, dass die Verbindungslinie ihrer Mittelpunkte $o\,O$ auf beiden senkrecht steht. Wir wollen annehmen, der Strom verzweige sich nicht ausserhalb des Kegelmantels, welcher durch die Umfänge der beiden Kreisscheiben gelegt ist. Die Spitze dieses Kegels liege im Punkte C. Der Abstand Co sei gleich a. Ein Kreisschnitt der Flüssigkeit DF, im Abstand $CD = a + \varepsilon$ von C, hat den Radius:

Fig. 72.



$$\varrho = \frac{a+\varepsilon}{a}\cdot r, \text{ also die Oberfläche } \left(\frac{a+\varepsilon}{a}\right)^2 r^2\pi.$$

Ist die Dicke dieses Kreisschnittes $d\varepsilon$, so ist sein Widerstand w:

$$w = \frac{\gamma\, a^2\, d\,\varepsilon}{(a+\varepsilon)^2\, r^2\pi},$$

also der Widerstand W der Flüssigkeit zwischen den Platten A und B:

$$W = \frac{\gamma\, a^2}{r^2\pi}\int_0^e \frac{d\,\varepsilon}{(a+\varepsilon)^2} = \frac{\gamma\, a}{r^2\pi}\left(\frac{e}{a+e}\right).$$

Führen wir hier den Werth für $a = \frac{e\,r}{R-r}$ ein, so ist:

$$W = \frac{\gamma\, e}{\pi\, r\, R} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 1)$$

Werden dieselben Platten in verschiedenen Entfernungen e von einander aufgestellt, so verhalten sich die jedesmaligen Widerstände direct wie die Entfernungen e.

Durch diese Formel lässt sich die Intensität von Strömen bestimmen, welche in einem gegebenen Schliessungsbogen durch Elemente erregt werden, die aus zwei verschieden grossen, in einer Flüssigkeit parallel

[1]) Poggendorff, Pogg. Ann. Bd. LV, S. 47. 1842*. — [2]) Saweljew, Erman's Archiv Bd. XV, S. 78. 1856*.

ler gegenüber gestellten, einander ähnlichen Kupfer- und Zinkplatten let werden. Es ist am Anfang völlig gleich, ob die Kupferplatte die Zinkplatte die grössere der beiden Platten ist. Bei längerer ssung nimmt indess die Intensität des Stromes schneller ab, wenn upferplatte die kleinere ist [1]). Wir werden dies im Capitel Polari- behandeln.

Ebenso kann man durch obige Formel den Widerstand von conischen n bestimmen, die mit irgend einer Flüssigkeit gefüllt sind. Da man lchen Röhren die Radien r und R ihrer Endflächen schwer bestimmen leicht aber durch Auswägen mit Quecksilber ihr Volumen V und Messen der Länge eines in ihnen verschobenen Quecksilbertropfens 'erhältniss $\frac{R^2}{r^2} = \alpha$ ihrer Endflächen, so kann man die Werthe V z statt r und R in die Formel einführen. Es ist

$$V = \frac{e\pi}{3}(R^2 + Rr + r^2).$$

irt man beiderseits mit Rr, führt dann den Werth α in die rechte Seite leichung ein und berechnet Rr, so verwandelt sich Gleichung 1) in

$$W = \frac{\gamma e^2}{3V}\left(1 + \sqrt{\alpha} + \frac{1}{\sqrt{\alpha}}\right)^2) \quad \ldots\ldots \quad 2)$$

117 allgemein werden wir die Bewegung der Elektricität in den Körpern enselben Principien ableiten können, die wir schon §. 106 entwickelt . Fliesst ein stationärer galvanischer Strom durch einen Körper, chen er durch zwei oder mehrere Elektroden ein- oder austritt, so Kraft, welche die Circulation der Elektricität bedingt, gleich der rung der Potentialfunction V der freien, auf der Oberfläche des rs und an der Eintrittsstelle der Elektricitäten in denselben ver- en Elektricitäten auf die in irgend einem Punkte des Körpers be- hen elektrischen Masseneinheiten. Ist also durch jenen Punkt eine gelegt, und in dieser ein den Punkt enthaltendes Flächenelement zeichnet, ist die Aenderung des Potentials in der Richtung der le N dieses Elementes dV, und ist die relative Leitungsfähigkeit örpers in der Richtung von N gleich k, so fliesst durch dw in der heit nach den beiden entgegengesetzten Richtungen die positive egative Elektricitätsmenge

Alle Punkte, für die dieser Werth ein gleicher constanter ist, liegen in den sogenannten Niveauflächen des Potentials. Da in diesen Flächen selbst die Aenderung der Potentialfunction Null ist, so kann in ihnen keine Strömung der Elektricität eintreten. Sie werden Flächen gleicher elektrischer Spannung oder gleichen elektrischen Potentials oder isoelektrische Flächen genannt.

118 Zur Bestimmung der isoelektrischen Flächen dient zunächst die aus der Gleichung 1) §. 105, für q schon §. 106 abgeleitete Gleichung

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = 0 \text{ [1]} \quad \ldots \ldots \ldots \quad 1)$$

Zu dieser Gleichung kommen noch die, auch schon §. 106 aufgeführten Grenzbedingungen an der Oberfläche des Körpers und an der Trennungsfläche der verschiedenen, denselben zusammensetzenden heterogenen Theile.

An der Oberfläche des Körpers muss

$$\frac{dV}{dN} = 0 \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 2)$$

sein. Die isoelektrischen Curven müssen also die Oberfläche senkrecht

---

[1] Diese Gleichung lässt sich auch direct, ganz ähnlich wie die analoge Gleichung in der Hydrodynamik, ableiten. Ein Punkt des vom Strom durchflossenen Körpers habe die Coordinaten xyz. Man construirt ein kleines Parallelepiped, dessen eine Ecke dieser Punkt, dessen Kanten $\varDelta x$, $\varDelta y$ und $\varDelta z$ die Verlängerungen der Coordinaten xyz bilden. Bezeichnen wir die in der Richtung der x, y und z Achse in dieses Parallelepiped von einer Seite eintretenden Elektricitätsmengen mit q_x, q_y und q_z, so sind die auf den entgegengesetzten Seiten austretenden Elektricitätsmengen resp.

$$q_x + \frac{\partial q_x}{\partial x} \varDelta x, \quad q_y + \frac{\partial q_y}{\partial y} \varDelta y, \quad q_z + \frac{\partial q_z}{\partial z} \varDelta z,$$

also die in dem Parallelogramm im Ganzen zurückbleibende Elektricitätsmenge

$$-\left(\frac{\partial q_x}{\partial x} \varDelta x + \frac{\partial q_y}{\partial y} \varDelta y + \frac{\partial q_z}{\partial z} \varDelta z.\right)$$

Ist die Strömung constant geworden, so muss diese Elektricitätsmenge gleich Null sein. Wir haben also

$$\frac{\partial q_x}{\partial x} \varDelta x + \frac{\partial q_y}{\partial y} \varDelta y + \frac{\partial q_z}{\partial z} \varDelta z = 0 \quad \ldots \ldots \ldots \quad 1)$$

Bezeichnet nun V das Potential aller freien elektrischen Massen in dem Körper auf die Elektricität im Punkt xyz, so sind die nach den drei Axen wirkenden Componenten der die Einheit der Elektricitäten bewegenden Kräfte resp. $\frac{\partial V}{\partial x}$, $\frac{\partial V}{\partial y}$ und $\frac{\partial V}{\partial z}$. — Die Leitungsfähigkeit des Körpers sei k, dann sind die in der Richtung der x, y und z Achse durch die Flächen $\varDelta y \varDelta z$, $\varDelta x \varDelta z$ und $\varDelta y \varDelta x$ in das Parallelepiped eintretenden Elektricitätsmengen

$$q_x = k \frac{\partial V}{\partial x} \varDelta y \varDelta z; \quad q_y = k \frac{\partial V}{\partial y} \varDelta x \varDelta z; \quad q_z = k \frac{\partial V}{\partial z} \varDelta y \varDelta x,$$

führen wir diese Werthe in die Gleichung 1) ein, wobei der Werth $\varDelta x \varDelta y \varDelta z$, also der Rauminhalt des Parallelepipeds fortfällt, so erhalten wir

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = 0.$$

schneiden (sie muss ein System von Strömungscurven enthalten, vergl. §. 106). Bezeichnen N_1 und N_2 die Normalen der Berührungsfläche der heterogenen Theile des Körpers, deren Leitungsfähigkeiten k_1 und k_2 sind, so muss an der Trennungsstelle

$$k_1 \frac{dV}{dN_1} + k_2 \frac{dV}{dN_2} = 0 \quad \ldots \ldots \ldots \quad 3)$$

sein.

Besteht zwischen den heterogenen Theilen die elektromotorische Kraft E und sind die Potentiale in ihnen an der Berührungsfläche V_1 und V_2, so muss

$$V_2 - V_1 = E \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 4)$$

sein.

119 Gehen wir von einer isoelektrischen Fläche zu der benachbarten über, so ändert sich das Potential überall um gleich viel. Bilden wir ein System von Curven, welche die isoelektrischen Flächen in rechten Winkeln schneiden, so kann man diese als die Strömungscurven der Elektricität ansehen. Bezeichnen wir die Projection eines Bogenelementes ds der einen dieser Curven auf die Coordinatenaxen mit dx, dy, dz, so sind die Kraftcomponenten der in der Normale der isoelektrischen Flächen gerichteten, die Einheit der Elektricitäten bewegenden Kraft in der Richtung der drei Axen gleich

$$\frac{dV}{ds} \cdot \frac{dx}{ds}, \quad \frac{dV}{ds} \cdot \frac{dy}{ds}, \quad \frac{dV}{ds} \cdot \frac{dz}{ds}.$$

Nach der Theorie des Potentials sind sie aber auch gleich

$$\frac{\partial V}{\partial x}, \quad \frac{\partial V}{\partial y}, \quad \frac{\partial V}{\partial z};$$

also verhält sich

$$\frac{\partial V}{\partial x} : \frac{\partial V}{\partial y} : \frac{\partial V}{\partial z} = dx : dy : dz,$$

welches Verhältniss nach Feststellung des Werthes V zur Bestimmung der Strömungscurven dienen können. Denken wir uns eine bestimmte Elektricitätsmenge von einer kleinen Kugel ausfliessen und von der Mitte derselben die sämmtlichen Strömungscurven gezogen, so würde durch je zwei Elemente zweier auf einander folgender isoelektrischer Flächen, welche von denselben Strömungscurven umgrenzt werden, eine gleiche Elektricitätsmenge fliessen.

Es ist ferner klar, dass wenn wir in dem Körper eine geschlossene Fläche abgrenzen, innerhalb deren sich kein Einströmungspunkt der Elektricität befindet, durch jene Fläche insgesammt die Elektricitätsmenge Null fliessen, d. h. ebenso viel Elektricität ein- wie ausfliessen muss, damit keine Ansammlung freier Elektricität stattfindet; und zweitens, dass, wenn die Fläche einen Einströmungs- oder Ausströmungspunkt enthält, die durch die Fläche fliessende Elektricitätsmenge der durch jenen Punkt zu- oder abgeführten Elektricitätsmenge gleich sein muss.

120 Aus den Formeln des §. 118 hat Helmholtz [1]) noch folgende Sätze entwickelt, die häufig eine Anwendung finden können.

I. Princip der Superposition der elektrischen Ströme. Wenn in einem Leitersysteme an verschiedenen Stellen elektromotorische Kräfte vorkommen, so ist das Potential an jedem Punkt desselben gleich der Summe der durch die einzelnen elektromotorischen Kräfte für sich daselbst erzeugten Potentiale. Dasselbe gilt von den nach den drei Axen genommenen Componenten der Potentiale.

Dieser Satz ist schon von Smaasen [2]) und von E. du Bois-Reymond [3]) ausgesprochen und von Helmholtz bewiesen worden. Theilt man nämlich die elektromotorischen Kräfte in zwei Gruppen A und B, von denen jede für sich das Potential V_a, V_b erzeugt, so geben die Formeln (1) bis (4) bei Einführung von V_a und V_b die Spannungen durch jede dieser Gruppen. Addirt man dann die entsprechenden Formeln (1a) und (1 b) u. s. f., so entsprechen die erhaltenen Werthe den ursprünglichen Formeln, in die man direct die Werthe $V_a + V_b$ eingeführt hat. Da nun jede Gruppe A und B wiederum in gleicher Weise getheilt werden kann, so ist hiernach obiger Satz bewiesen.

II. Princip der elektromotorischen Oberfläche. 1) Wirken in einem Leiter A innere elektromotorische Kräfte E, so lassen sich an seiner Oberfläche elektromotorische Kräfte annehmen, die in einem gegebenen angelegten Leiter B dieselben abgeleiteten Ströme hervorbringen, wie jene inneren Kräfte.

Die Potentialfunction an den verschiedenen Stellen der Oberfläche von A allein sei V_a. Nehmen wir dann auf derselben von aussen nach innen wirkende elektromotorische Kräfte $-E_1$ an, welche gleich $\frac{dV_a}{dN}$ sind (die Oberfläche ist „negativ wirksam"), und legen wir an A einen indifferenten Körper B, so ist an der Berührungsstelle die Potentialfunction $U = V_a$; es ist also in B nach Gleichung (4) die Potentialfunction $V_b = 0$ und ebenso $\frac{dV_b}{dN} = 0$. In B findet also weder eine Spannung noch ein Strom statt, und die Potentialfunctionen in A bleiben unverändert, wie vor der Ableitung. Die auf der Oberfläche angenommenen elektromotorischen Kräfte $-E_1$ compensiren also die Kräfte E völlig. Nehmen wir die Kräfte E_1 in entgegengesetzter Richtung als $+E_1$ an der Oberfläche wirksam an, so ersetzen sie direct die Kräfte E.

2) Die Potentialfunctionen und Stromcomponenten in dem Inneren des Leiters A während der Ableitung durch Leiter B sind gleich der Summe der durch die inneren elektromotorischen Kräfte E und die auf der (positiv wirksamen) Oberfläche gedachten Kräfte E_1 hervorgebrachten Werthe derselben.

---

[1]) Helmholtz, Pogg. Ann. Bd. LXXXIX, S. 211 u. 353. 1853*. — [2]) Smaasen, Pogg. Ann. Bd. LXI, S. 161. 1846*. — [3]) E. du Bois-Reymond, Untersuchungen Bd. I, p. 647*.

Ist das Potential an einer Stelle a von A durch die inneren Kräfte r der Ableitung V_0, nach derselben V_1, so wird, wenn die Oberfläche ı letzteren Falle negativ wirksam gemacht wird, und das Potential derlben auf a gleich V_2 ist, wiederum das ganze Potential in a gleich V_0. ı ist also

$$V_0 = V_1 - V_2 \text{ oder } V_1 = V_0 + V_2 \text{ w. z. b. w.}$$

3) Es lässt sich nach dem Vorherigen beweisen, dass verschiedene ertheilungsweisen elektromotorischer Kräfte auf der Oberfläche von A ır dann in einem angelegten Leiter B dieselben abgeleiteten Ströme eben, wie die inneren Kräfte, wenn sie sich durch nur eine Constante nterscheiden. Dagegen kann dieselbe wirksame Oberfläche verschiedenen ertheilungen elektromotorischer Kräfte im Inneren des Leiters entprechen, wenn hierbei letztere auf den entsprechenden Stellen der Oberläche gleiche Potentiale hervorbringen.

4) Hieraus folgt unmittelbar, dass man an Stelle eines körperlichen eiters A, in dem bestimmte elektromotorische Kräfte thätig sind, und er an zwei Stellen durch beliebige lineare Leiter B abgeleitet ist, stets inen linearen Leiter C von bestimmter elektromotorischer Kraft und estimmtem Widerstand setzen kann, welcher in jenen Leitern B dieselben tröme erzeugt, wie der körperliche Leiter. Es ist hierzu nur nöthig, ass die an Stelle des elektromotorischen Körpers an den Contactstellen it Leiter B nach (2) gesetzten elektromotorischen Kräfte den an denselben ellen im Leiter C wirkenden Kräften gleich sind. Dieser Satz ist gleichlls schon von Kirchhoff (l. c.) für den speciellen Fall bewiesen, dass e Fläche, an der elektromotorische Kräfte auftreten, den Leiter A in rei völlig getrennte Stücke zerlegt.

III. Tritt an der Berührungsstelle F zweier heterogener Körper eine ektromotorische Kraft auf, so ist diese gleich der Differenz der Potenile $V_1 - V_2$ zu beiden Seiten derselben. Beim Durchgang durch ese Fläche ändert sich also die Potentialfunction. Haben die Körper eiches Leitungsvermögen $\varkappa$, so sind nach der Gleichung (3) §. 118 die fferentialquotienten derselben nach beiden Seiten gleich; haben sie verhiedenes Leitungsvermögen, so sind letztere verschieden. Im ersten ıll kann man die elektromotorische Kraft an jener Berührungsfläche ırch eine Doppelschicht positiver und negativer Elektricität von gleicher ichtigkeit $\varkappa$ ersetzt denken, welche im Abstand $+\varepsilon$ und $-\varepsilon$ von der äche F ihr parallel gelagert sind. Ist das Potential in der Fläche lbst u, so wird es in der ersten Schicht $u + \varepsilon \delta u$, also in den nach ıtgegengesetzten Seiten gerichteten kleinen Abständen Δn_1 und Δn_2 m derselben (oder $\Delta n_1 - \varepsilon$ und $\Delta n_1 + \varepsilon$ von der Fläche F):

$$V_1 = u + \varepsilon \delta u + \frac{du}{dn_1}(\Delta n_1 - \varepsilon) + \cdots$$

$$V_2 = u + \varepsilon \delta u + \frac{du}{dn_2}(\Delta n_2 + \varepsilon) + \cdots$$

Analoge Werthe ergeben sich für die um $-\varepsilon$ von der Fläche F entfernte negativ elektrische Schicht. Bei der Addition der für dieselben Punkte gefundenen Werthe für beide Schichten ist dann:

$$V_1 = 2\varepsilon\delta u - 2\varepsilon \frac{du}{dn_1}, \quad V_2 = 2\varepsilon\delta u + 2\varepsilon \frac{du}{dn_2},$$

$$V_1 - V_2 = -2\varepsilon\left(\frac{du}{dn_1} + \frac{du}{dn_2}\right).$$

Da nun beim Durchgang durch eine mit Elektricität von der Dichtigkeit $\varkappa$ belegte Fläche nach Gauss

$$\frac{du}{dn_1} + \frac{du}{dn_2} = -4\pi\varkappa$$

ist, so folgt

$$V_1 - V_2 = 8\pi\varkappa\varepsilon = 4\pi m, \quad \ldots \ldots \quad (1)$$

wo wir $m = 2\varkappa\varepsilon$ das elektrische Moment der elektromotorischen Fläche nennen könnten. — Ist auch das Leitungsvermögen der Körper verschieden, so müssen die Schichten eine verschiedene Dichtigkeit haben. — Ist keine elektromotorische Kraft vorhanden, sondern nur das Leitungsvermögen verschieden, so muss $V_1 = V_2$, aber $\frac{dV_1}{dn_1}$ von $\frac{dV_2}{dn_2}$ verschieden sein. Dies wird erreicht, wenn man nur eine elektrische Schicht an der Grenzfläche annimmt von der Dichtigkeit $\varkappa_1$, wo dann

$$\frac{dV_1}{dn_1} + \frac{dV_2}{dn_2} = -4\pi\varkappa_1 \text{ ist} \quad \ldots \ldots \quad (2)$$

Auf diese Weise können wir die Betrachtung der Strombildung in Körpern auf die Annahme von einfachen elektrischen Schichten auf ihrer Oberfläche und an der Berührungsstelle elektromotorisch gegen einander unwirksamer, verschieden gut leitender Theile derselben und von Doppelschichten an den Contactstellen elektromotorisch wirkender Theile derselben zurückführen und so die betreffenden Aufgaben mit Hülfe der bekannten Sätze der Potentialtheorie lösen. Jene Doppelschichten sind durch obige Gleichung (1) gegeben, und nach ihrer Aufstellung muss man die einfachen Schichten so bestimmen, dass die Potentiale der ersten und zweiten zusammen genommen die Gleichungen von Kirchhoff erfüllen.

Wirken nun elektromotorische Kräfte in einem homogenen Körper A, so können wir sie durch eine Vertheilung elektrischer Massen M ersetzt und den Körper mit dem mit gleichem Stoff erfüllten unendlichen Raum B umgeben denken. In demselben ist dann das Potential nur von den Massen M abhängig, also bekannt. Wir können sie durch eine elektromotorische Oberfläche, resp. eine elektrische Doppelschicht auf A ersetzen, die in B dieselbe Potentialfunction hervorruft. Die Ströme in A allein sind dann gleich der Differenz derjenigen Ströme, welche durch die inneren Kräfte in A und durch die elektromotorische Oberfläche in dem

Systeme $A + B$ hervorgerufen werden (nach II, 2). Man kann so oft leichter die Strömungscurven und Curven gleicher Spannung bestimmen. Eine derartige Berechnung hat Helmholtz für eine Kugel ausgeführt.

Zu den erwähnten Sätzen fügt Helmholtz noch den folgenden, dessen Beweis wir indess hier nicht geben können:

IV. Ertheilt man in einem Leitersystem, in welchem keine elektromotorischen Kräfte thätig sind, zweien beliebigen Flächenelementen a und b nach einander die gleiche elektromotorische Kraft, so fliesst im ersten Fall durch b die gleiche Elektricitätsmenge, wie im zweiten durch a.

Ist also z. B. ein Körper mit einem Galvanometerdrath verbunden, und können wir die Stromvertheilung in jenem berechnen, wenn in dem Drath eine elektromotorische Kraft thätig wäre, so können wir nach diesem Satz umgekehrt die Stromintensität im Galvanometerdrath berechnen, wenn in dem Körper beliebige elektromotorische Kräfte thätig sind.

Einige dieser Resultate hat Helmholtz experimentell geprüft. Auf einen $3^1/_4$ Zoll langen, 2 Zoll dicken Cylinder von Bunsen'scher Kohle, der horizontal auf einem Brett befestigt war, wurden in gerader Linie und gleichen Abständen vier Pappringe $abcd$ geklebt und ihr innerer Raum mit Quecksilber gefüllt. Zuerst wurde der Satz II. 4) geprüft, indem das Quecksilber in a und d mit den Polen eines Daniell'schen Elementes von grosser Oberfläche verbunden und zwischen b und c Nebenleitungen eingefügt wurden, bestehend aus einem Drath m, an dem der sehr lange und dünne Drath eines Spiegelgalvanometers als Nebenleitung angebracht war; oder aus Drath m und einem von drei Dräthen p, q, r oder aus m und zweien derselben hinter- oder nebeneinander. Die Stromintensität änderte sich im Galvanometer genau in demselben Verhältniss, wie wenn die Kohle ein linearer Leiter von bestimmtem Widerstand gewesen wäre.

Nach dem Princip der elektromotorischen Oberfläche sollen bei Verbindung der Näpfe a und d mit der Säule und Verbindung je zweier Näpfe mit dem Galvanometer die in dieser Ableitung auftretenden Kräfte dieselben sein, wie sie durch eine constante Vertheilung elektromotorischer Kräfte auf der Oberfläche der Kohle bedingt sind. Werden nun die einzelnen Näpfe durch Dräthe verbunden wie oben, so müssen die in letzteren wirksamen elektromotorischen Kräfte sein:

$$\varepsilon_{cd} = \varepsilon_c - \varepsilon_d, \quad \varepsilon_{bd} = \varepsilon_b - \varepsilon_d, \quad \varepsilon_{bc} = \varepsilon_b - \varepsilon_c,$$

also auch

$$\varepsilon_{bc} + \varepsilon_{cd} = \varepsilon_{bd};$$

wo $\varepsilon_c, \varepsilon_b, \varepsilon_d$ die elektromotorischen Kräfte an den Näpfen cbd bezeichnen, wenn man die Kraft bei a gleich Null setzt. Diese letztere Gleichung wird vollständig durch die Versuche bestätigt.

Endlich wurde der Satz IV. geprüft, indem zwei Quecksilbernäpfe des Kohlencylinders mit dem langen und dünnen Drath des Galvanometers, zwei andere mit einer Daniell'schen Säule von vier hinter einander geschlossenen Elementen verbunden, und zugleich in den Schliessungs-

kreis eine Drathspirale von grossem Widerstand eingeschaltet wurde, so dass gegen die Widerstände W und w der Zweigleitungen der der Kohle verschwindet. Wurden nun die Verbindungspunkte der Batterie und des Galvanometers mit der Kohle verwechselt, so blieb die Stromintensität im Galvanometer ungeändert. Dieses würde eigentlich nur stattfinden, wenn bei Vertauschung von Säule und Galvanometer die Widerstände der sie enthaltenden Zweige ungeändert blieben. Bei dem geringen Widerstande des körperlichen Leiters im Verhältniss zu dem der Zweige ist indess das Gesetz noch sehr annähernd gültig, wie auch die Versuche zeigen. Es ändert sich dann stets bei verschiedenen Verbindungsweisen der Strom bei der Vertauschung der Ströme in demselben Verhältniss.

121 Wir wollen die Gleichungen der §. 117 und 118 zur Lösung einer einfachen Aufgabe verwenden.

Es mögen durch zwei sehr kleine kugelförmige Elektroden A und B vom Radius ϱ die entgegengesetzten Elektricitäten in einen allseitig unbegrenzten körperlichen Leiter treten, dessen specifisches Leitungsvermögen k ist. Dann können wir die freien Elektricitäten der Elektroden in ihrem Mittelpunkt concentrirt denken, und die Wirkung der auf der Oberfläche des Leiters angehäuften freien Elektricitäten vernachlässigen. Ist sodann der Abstand irgend eines Punktes des unendlichen Leiters von der positiv und negativ geladenen Elektrode resp. r_1 und r_2, so ist das Potential der freien Elektricitäten auf die elektrische Masseneinheit dieses Punktes

$$V = C\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right), \quad \ldots \ldots \ldots \quad 1)$$

wo C eine Constante ist.

Wir können annehmen, dass die Elektricität der Elektroden auf ihrer ganzen, sehr kleinen Kugeloberfläche gleichmässig austritt. Es wird dann die gesammte, z. B. aus der positiven Elektrode austretende Elektricitätsmenge, also die Gesammtintensität des Stromes an derselben

$$I = -4\varrho^2\pi \,.\, k \,.\, \frac{dV}{dr_1},$$

wo $r_1 = \varrho$ zu setzen ist.

Bei der Kleinheit von $r_1 = \varrho$ gegen den Abstand r_2 von der anderen Elektrode kann in V das Glied $\frac{1}{r_2}$ gegen $\frac{1}{r_1}$ vernachlässigt werden und so folgt aus Gleichung 1):

$$\frac{dV}{dr_1} = -\frac{C}{r_1^2},$$

also beim Einsetzen von ϱ

$$C = \frac{I}{4\pi k}, \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 2)$$

also

$$V = \frac{I}{4\pi k}\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right) \quad \ldots \ldots \ldots \quad 3)$$

Bezeichnet man den Abstand der beiden Elektroden A und B mit $2l$, nd zählt auf demselben die x-Coordinate des betrachteten Punktes von dem albirungspunkt an; während als y-Coordinate das von dem betrachteten unkt auf die Verbindungslinie der Pole gefällte Loth gilt, so ist

$$V = \frac{I}{4\pi k}\left(\frac{1}{\sqrt{(l+x)^2+y^2}} - \frac{1}{\sqrt{(l-x)^2+y^2}}\right) = const. \quad . \quad . \quad 4)$$

die Gleichung einer isoelektrischen Curve, deren Rotation um AB als Axe die ihr entsprechende isoelektrische Fläche giebt.

Die Gleichung der Strömungscurven, welche in allen durch die Linie AB gelegten Ebenen gleich verlaufen, ergiebt sich aus der Gleichung

$$\frac{\partial V}{\partial y}\,dx - \frac{\partial V}{\partial x}\,dy = 0$$

(vgl. §. 119). Es ist hiernach

$$\frac{y-(l+x)\dfrac{dy}{dx}}{\sqrt{(l+x)^2+y^2}^{\,3}} - \frac{y+(l-x)\dfrac{dy}{dx}}{\sqrt{(l-x)^2+y^2}^{\,3}} = 0,$$

woraus folgt

$$\frac{l+x}{\sqrt{(l+x)^2+y^2}} + \frac{l-x}{\sqrt{(l-x)^2+y^2}} = const. \quad . \quad . \quad . \quad 5)$$

Die Strömungscurven sind also identisch mit den sogenannten magnetischen Curven, in welche sich die zwischen zwei kleine ungleichnamige Magnetpole gestreuten Eisenfeile ordnen (vgl. Bd. II. Cap. Magnetische Curven).

Aus der Gleichung 3) lässt sich zugleich der Widerstand des allseitig unbegrenzten Körpers berechnen. Die von der Oberfläche der Elektroden ausgehende, im ganzen Körper thätige elektromotorische Kraft E ist gleich dem Unterschiede der Potentiale V_1 und V_2 daselbst, welche sich ergeben, wenn wir in Gleichung 3) resp. für r_1 und r_2 den sehr kleinen Werth ϱ und umgekehrt für r_2 und r_1 die Werthe $2l - r_1$ und $2l - r_2$ setzen.

Die Werthe $\frac{1}{\varrho}$ sind aber bei der Kleinheit von ϱ wiederum so gross gegen die Werthe $\frac{1}{2l-\varrho}$, dass letztere zu vernachlässigen sind. Dann wird:

$$V_1 = -V_2 = \frac{I}{4\pi k}\,\frac{1}{\varrho}, \quad E = V_1 - V_2 = \frac{I}{2\pi\varrho k}.$$

Ist nun W der Widerstand des Körpers, so ist

$$E = WI,$$

also

$$W = \frac{1}{2\pi\varrho k} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 6)$$

Der Widerstand des unendlich ausgedehnten Körpers ist also unabhängig vom Abstand der Elektroden und nur umgekehrt proportional ihrem grössten Umfang $2\pi\varrho$ und dem specifischen Leitungsvermögen k des Körpers. Denken wir uns einen Cylinder von demselben Stoff, wie der Körper, dessen Basis gleich dem grössten Querschnitt $\varrho^2\pi$ der Elektroden, dessen Länge gleich ihrem halben Radius ist, so ist der Widerstand desselben W_1 gleich dem des Körpers, nämlich:

$$W_1 = \frac{\varrho}{2}\,\frac{1}{\pi\varrho^2 k} = \frac{1}{2\pi\varrho k} = W\text{[1]}.$$

122 Dieser Satz findet seine Anwendung auf die Erdleitung bei Telegraphen. Da nämlich die Erde im Vergleich mit der Entfernung zweier mit den Enden eines Telegraphendrathes verbundenen und in die Erde gesenkten Elektroden nach unten hin als unendlich dick betrachtet werden kann, so können wir das obige Resultat zur Bestimmung ihres Widerstandes verwenden. Der Widerstand der Erde wird dann doppelt so gross sein, wie wenn sie auch über die durch die Elektroden gelegte Horizontalebene unendlich ausgedehnt wäre. Derselbe ist unabhängig vom Abstand der Elektroden. Je grösser ihre Oberfläche ist, desto geringer wird der Widerstand sein und ebenso wird er von der specifischen Leitungsfähigkeit des Erdreichs abhängen. Da nun die Ströme in grösserer Dichtigkeit namentlich das unmittelbar die Elektroden umgebende Terrain durchströmen, sich dann aber immer weiter in der Erde verbreiten und so für ihre Bahn immer grössere Querschnitte finden, so wird der Widerstand vorzüglich von der specifischen Leitungsfähigkeit des ersteren bedingt sein.

Ganz mit diesen Berechnungen stimmt es überein, dass Matteucci[2]) die Intensität des durch die Erde geleiteten Stromes bei verschiedenen Abständen der in sie gesenkten Leitungsplatten, bis zu 2800 Metern, nahezu constant gefunden hat. Das sonderbare Resultat, dass der Widerstand der Erde „negativ" sei, kann nur durch Polarisationserscheinungen und durch die in der Erde selbst circulirenden Ströme bedingt sein.

123 Eine Bestätigung der Gesetze der Stromverzweigung in körperlichen Leitern bieten die sogenannten Nobili'schen Ringe dar[3]).

---

[1]) Vergl. Smaasen, Pogg. Ann. Bd. LXIX, S. 161. 1846*. Bd. LXXII, S. 435. 1847*. Auch Ridolfi, Cimento. 1847. Maggio-Giugno. Aehnliche Berechnungen über die Strömung in einem unendlichen Körper und einem unendlich langen Kreiscylinder mit zwei parallelen, unendlich langen cylindrischen Elektroden vergl. Beer, Elektrostatik, Braunschweig 1865*; über die Strömungen in einer dünnen Kugelschale, in der die Curven gleicher Spannung Kreise sind, deren Ebenen sich alle in der Durchschnittslinie der durch die zwei Einströmungspunkte gelegten Tangentialebenen schneiden; deren Widerstand unabhängig vom Radius gleich dem einer unendlichen Ebene (Kugel von unendlichem Radius) ist, in der die Elektroden in derselben Distanz, wie auf der Kugel liegen; sowie über die Strömungen in einer Cylinderfläche, vgl. Boltzmann, Sitzungsber. der Wiener Akad. Bd. LII, 20. Juni 1865*. — [2]) Matteucci, Archives de l'El. T. IV, p. 304, 1844* und T. V, p. 156. 1845*. — [3]) Nobili, Bibl. univ. T. XXXIII, p. 302. 1826; T. XXXIV, p. 194; T. XXXV, p. 40; T. XXXVI, p. 3; T. XXXVII, p. 177; Pogg. Ann. Bd. IX, S. 183; Bd. X, S. 392. 1827*.

Giesst man auf eine horizontale blanke Silber- oder Messingplatte, die mit dem negativen Pol einer Säule verbunden ist, eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd und taucht in dieselbe einen verticalen Drath von Platin, welcher mit dem positiven Pol in Verbindung steht, so jedoch, dass der Drath die Platte nicht berührt, so bilden sich concentrisch zum Drath 3 bis 4 hellrothe Ringe von Kupfer, die durch dunklere Stellen von einander getrennt sind. Wird die Platte dagegen mit dem positiven, der Drath mit dem negativen Pol verbunden, so werden 4 bis 5 helle und dunkle Ringe durch die Einwirkung der Säure und des Sauerstoffs auf der Platte gebildet, welche in verschiedener Menge an den von der Platinspitze ungleich weit abstehenden Punkten der Platte abgeschieden worden sind. Andere Lösungen z. B. von essigsaurem Bleioxyd und schwefelsaurem Manganoxydul geben auf der mit dem positiven Pol verbundenen Platte schön regenbogenfarbige Ringe, welche die Reihenfolge ler Newton'schen Farbenringe zeigen. — Die Ringe sind hier durch Abscheidung von Mangansuperoxyd und Bleisuperoxyd auf der Platte gebildet, gerade so, wie auch z. B. ein passiver Eisendrath als positive Elektrode in Bleizuckerlösung sich nach einander roth, blau, gelb färbt nd dann eine dunklere Farbe auf seiner Oberfläche zeigt, bis er sich nit einer dickeren Schicht Bleisuperoxyd bedeckt hat [1]). — Aehnliche Erscheinungen erhält man auf einer positiven Silberplatte unter Anwenung von Petersiliensaft, Rübensaft u. s. f., aus denen gleichfalls auf der latte Säure und Sauerstoff abgeschieden werden, die chemisch auf dieelbe einwirken.

Auch erhält man die Ringe, wenn man auf eine Silberplatte oder ein latinblech Lösung von essigsaurem oder schwefelsaurem Kupferoxyd iesst und sie mit der Spitze eines Zinkdrathes in der Mitte der Lösung erührt. Um die Spitze legen sich dann in Folge der zwischen der Platte nd dem Drath durch die Lösung fliessenden galvanischen Ströme hellere nd dunklere Ringe von Kupfer [2]).

Die Platten kann man von beliebigem Metall wählen. Sollen indess ie Ringe z. B. aus einer Bleilösung durch Abscheidung von Superoxyd uf der Platte gebildet werden, so darf dieselbe nicht leicht oxydirbar ein, weil sonst der an ihr abgeschiedene Sauerstoff nicht zur Oxydation ler Bleilösung verwendet wird. Im Allgemeinen würden also Platten aus len negativeren Metallen, Silber, Platin u. s. f., sich am besten zu ihrer Iervorbringung eignen.

Nach Becquerel [3]) bedient man sich sehr gut zur Darstellung der Farbenringe einer etwa 15 Centimeter im Quadrat grossen Platte von Neusilber, die sorgfältig geputzt und polirt und von allem Fett gereinigt st. Man stellt in einem Gefässe der Mitte dieser Platte in kleiner Entfernung einen bis auf seine Spitze in eine Glasröhre eingeschmolzenen

[1]) Schönbein, Pogg. Ann. Bd. XL, S. 621. 1837*. — [2]) Fechner, Schweigg. Journ. Bd. LV, S. 442. 1829*. — [3]) Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. [3] T. III, p. 342. 1845*; *Archives de l'El. T. IV, p. 82**.

Platindrath gegenüber und füllt das Gefäss mit einer gesättigten Lösung von Bleioxyd in Kali von einem specif. Gewicht von etwa 1,4° C. und der Temperatur von 12 — 15° C. Ein Strom einer Säule von 8 Bunsen'schen Elementen, deren negativer Pol mit dem Drath, deren positiver mit der Platte verbunden wird, bringt die Ringe sehr schön hervor.

Sie zeigen dieselbe Farbenfolge wie die Newton'schen Farbenringe bei durchgelassenem Lichte. Dieselbe ist von innen nach aussen:

für den ersten Ring: gelb, violettroth, mattblau,
„ „ zweiten „ weiss, gelb, rothviolett,
„ „ dritten „ grün, gelb, roth, blau, blaugrün.

124 Wir wollen die Berechnung der Lage und Farbe dieser Ringe nur für den einfachsten Fall durchführen, wo die Platte als unendlich gross anzusehen ist und die ihr im Abstand l gegenüber stehende Metallspitze so tief in die die Platte bedeckende Flüssigkeit eingetaucht ist, dass die letztere als unendlich dick betrachtet werden kann.

In diesem Falle lässt sich die Lösung auf die Berechnung der Stromverzweigung in einem unbegrenzten Raume zurückführen, in welchem sich zwei kleine kugelförmige Elektroden im Abstand $2l$ befinden. Dann ist die auf der Verbindungslinie der Elektroden senkrechte und dieselbe in einem Punkte G halbirende „äquatoriale“ Ebene eine isoelektrische Fläche, in der das Potential gleich Null ist. Denken wir uns in dieser Aequatorialebene die Flüssigkeit durch eine sehr dünne Metallplatte unterbrochen, in der durch irgend ein Mittel das Potential der Elektricität überall auf Null erhalten wird, so wird sich in jeder Hälfte der Flüssigkeit zwischen dieser Platte und der gegenüber stehenden Elektrode der Strom in gleicher Weise verzweigen, wie vorher.

Ist nun x der senkrechte Abstand eines Punktes P der Flüssigkeit von der Aequatorialebene, y der Abstand desselben von der Verbindungslinie der Elektroden, so ist das Potential V der freien Elektricitäten in diesem Punkte nach §. 121 (4)

$$V = C\left(\frac{1}{\sqrt{(l+x)^2+y^2}} - \frac{1}{\sqrt{(l-x)^2+y^2}}\right),$$

wo $C = \frac{I}{4\pi k}$ eine Constante ist, in der I die Gesammtintensität des die Flüssigkeit durchfliessenden Stromes, k ihr specifisches Leitungsvermögen ist.

Die Stromintensität I in der Richtung der x im Punkte P ist

$$I_p = -\frac{\partial V}{\partial x} = C\left(\frac{l+x}{[(l+x)^2+y^2)]^{3/2}} + \frac{l-x}{[(l-x)^2+y^2]^{3/2}}\right)$$

und für $x = 0$, d. h. an der äquatorialen Wand wird diese Intensität

$$I_0 = \frac{2Cl}{(l^2+y^2)^{3/2}}.$$

Die gleiche Intensität wird der Strom an allen, im gleichen Abstand y im Kreise herum um den Punkt G liegenden Stellen besitzen. Dasselbe Resultat ergiebt sich, wenn das Potential auf der Platte nicht Null ist, sondern einen beliebigen constanten Werth hat, wenn nur die Potentialdifferenz zwischen der Platte und der Elektrode dieselbe bleibt.

Der Intensität proportional ist die Menge oder Dicke der aus der Flüssigkeit an der betreffenden Kreisstelle der Platte durch die chemische Wirkung des Stromes abgeschiedenen Substanzen (z. B. von Bleisuperoxyd), und dieser Dicke muss die Farbe entsprechen, welcher die abgeschiedene, immerhin sehr dünne Schicht im reflectirten Lichte zeigt.

Ist l sehr klein, so ist

$$I_0 = \frac{2\,Cl}{y^3} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad \text{I)}$$

Die Dicke der Ringe nimmt also dann mit der dritten Potenz des Abstandes der betrachteten Punkte der Platte von dem der Spitze gegenüber liegenden Punkte G ab [1]).

---

[1]) Dasselbe Gesetz hatte E. du Bois-Reymond *) schon früher unter der einfacheren, aber nicht ganz strengen Voraussetzung abgeleitet, dass die isoelektrischen Flächen als Kugelschalen anzusehen seien, die der Elektrode concentrisch, die Strömungscurven also gerade Linien wären, die von der Elektrode ausgingen.

Fig. 73.

Es sei die Elektrode CDH (Fig. 73) halbkugelförmig mit dem Mittelpunkt O und dem Radius ϱ, der Abstand ihres Mittelpunktes von der Platte $OG = l$. Der specifische Widerstand der Lösung sei λ.

Es sei $ABCD$ der Durchschnitt der Verticalebene mit zwei unendlich nahe nebeneinander liegenden Kegelmänteln. Es sei ferner

$$\angle BOA = \varphi. \quad \angle OBG = \gamma\ .\ BG = y, \text{ so ist } AB = dy \text{ und}$$
$$OB = \sqrt{y^2 + l^2}.$$

Der Widerstand eines kreisförmigen Elementes E der Strombahn zwischen den Kegelmänteln, dessen Abstand von O gleich $EO = \zeta$, und dessen Radius $EF = \zeta \,.\, cos\,\gamma$ ist, wird gegeben durch:

$$dw = \frac{\lambda \,.\, d\zeta}{2\,\pi\, cos.\,\gamma \,.\, tg.\,\varphi \,.\, \zeta^2}.$$

Bei der Integration von $\zeta = \varrho$ bis $\zeta = OB = \sqrt{y^2 + l^2}$ erhält man den Widerstand der ganzen Strombahn zwischen den Kegelmänteln:

$$w = \frac{\lambda \,.\, (\sqrt{y^2 + l^2} - \varrho)}{2\,\pi\,\varrho\,(\sqrt{y^2 + l^2})\; cos\,\gamma\; tg.\,\varphi}.$$

Ist die elektromotorische Kraft zwischen der Spitze und Platte $2E$, so ist die Intensität des Stromes i zwischen den Kegelmänteln, mithin die Menge der auf der Kreisfläche $2\pi AB$ elektrolytisch abgeschiedenen Substanz:

$$i = \frac{E}{w}\; const.$$

Führen wir hier den obigen Werth w ein, nachdem wir in demselben

$$cos.\,\gamma = \frac{y}{\sqrt{y^2 + l^2}},\quad tg.\,\varphi = \frac{dy\; sin.\,\gamma}{\sqrt{y^2 + l^2}} = \frac{l\,dy}{(y^2 + l^2)}$$

*) E. du Bois-*Reymond*, *Pogg. Ann.* Bd. LXXI, S. 71. 1848*.

Kann man die Flüssigkeitsschicht nicht als unendlich dick gegen den Abstand der spitzen Elektrode von der Platte ansehen, ist also letzterer Abstand nicht sehr klein, so werden die Resultate complicirter. Eine genauere Berechnung von Riemann[1]) beweist, dass, wenn die Einströmungsspitze in der Oberfläche der Flüssigkeit liegt, die Dicke $\varDelta$ der Ringe mit Zunahme des Verhältnisses $\frac{y}{l}$ proportional einer Potenz von $\frac{y}{l}$ abnimmt, so dass also

$$\varDelta\, c^{\frac{y}{l}} = const. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \text{II)}$$

ist, wo c eine Constante ist.

125 Beetz[2]) hat nun Nobili'sche Ringe dargestellt, indem er meist Bleioxyd in Kalilauge als Elektrolyt, als positive Elektrode meist eine vergoldete Daguerreotypplatte, wohl auch eine Neusilberplatte anwandte, auf welcher die Ringe glänzend, aber wegen der schnellen Oxydation der Platte sehr vergänglich erschienen. Als negative Elektrode diente ein Platindrath. Die Ringe wurden durch eine Grove'sche Säule von 3 bis 16 Elementen dargestellt, und bei der Beleuchtung mit einer monochromatischen Lampe oder verschiedenen Theilen des Sonnenspectrums die Radien der dunklen und hellen Ringe gemessen, und zugleich aus ihrer Farbe nach den von Schwerd angegebenen Wellenlängen ihre Dicken abgeleitet.

Wir geben beispielsweise nur einige Resultate, bei welchen aus dem Radius des innersten (mit einer Weingeist-Kochsalzflamme beleuchteten) Ringes die Radien der übrigen Ringe nach den Formeln I und II berechnet wurden:

---

eingesetzt haben, so ist bei Vernachlässigung von ϱ gegen $\sqrt{y^2 + l^2}$

$$i = const. \frac{2\pi E \varrho l y\, dy}{\lambda} \frac{1}{(y^2 + l^2)^{3/2}}$$

Wenn l gegen y sehr klein ist, so ist, da der Kreis, auf dem sich diese Masse niederschlägt, die Oberfläche $2\pi y\, dy$ besitzt, die Dicke des Niederschlags $\varDelta$

$$\varDelta = const. \frac{E \varrho l}{\lambda y^3},$$

wie wir oben gefunden haben.

E. Becquerel*) hatte früher unter der durchaus unrichtigen Voraussetzung, dass die vom Einströmungspunkte O zu jedem Punkt B der Platte BG fliessenden Ströme an jeder Stelle eine der Entfernung OB umgekehrt proportionale Intensität besässen, und somit die Dicke der auf jedem Punkte der Platte abgelagerten Schicht derselben Grösse entspräche, das Gesetz aufgestellt, dass die Dicke der Ringe ihrem Radius umgekehrt proportional sei. Es ist indess nur einem Zufall zuzuschreiben, dass die Versuche von E. Becquerel dieses Gesetz zu bestätigen schienen.

) E. Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. [3] T. XIII, p. 342. 1845.

[1]) Riemann, Pogg. Ann. Bd. XCV, S. 130. 1855*. — [2]) Beetz, Pogg. Ann. Bd. LXXI, S. 79. 1847*. Bd. XCVII, S. 22. 1856*.

I.

Gefunden	Berechnet nach Formel II.	Formel I.
8,65	8,65	8,65
9,1	9,13	9,03
9,65	9,70	9,59
10,3	10,38	10,26
11,2	11,24	11,15
12,5	12,38	12,36
14,4	14,20	14,79
17,4	17,85	21,33

II.

Einströmungsspitze 2 Linien von der Platte.

Gefunden	Berechnet nach Formel II.	Formel I.
19,25	19,25	19,25
20,15	20,20	20,59
21,40	21,40	22,41
23,05	23,00	24,80
25,75	25,45	29,71
33,20	30,69	42,99

Ist die Spitze sehr nahe an der Platte, so schliesst sich entsprechend der obigen Rechnung die Formel II. ebenso wie die Formel I. mit genügender Genauigkeit den Beobachtungen an. Bei weiterem Abstand der Spitze von der Platte entspricht aber die Formel II. denselben genauer.

Stellt man einer mit Bleioxydlösung bedeckten, mit dem positiven Pol der Säule verbundenen Silber- oder Messingplatte zwei oder mehrere, mit dem negativen Pol der Säule verbundene Platindräthe gegenüber, so bilden sich um jede Drathspitze concentrische Kreise, die indess nachher zusammenlaufen und von grösseren Curven eingeschlossen sind. Diese Erscheinungen ergeben sich leicht aus der Betrachtung der hierbei stattfindenden Ausbreitung der Ströme.

Stellt man einer mit Bleilösung bedeckten Platte zwei Dräthe gegenüber, von denen der eine als positive, der andere als negative Elektrode dient, so erhält man verschieden gefärbte Kreise unter beiden Spitzen, da unter der einen die Platte als negative, unter der anderen als positive Elektrode dient. Sind die Spitzen weiter von der Platte entfernt oder näher aneinander, so kann der Strom, ohne durch die unterliegende Platte zu fliessen, direct von einem zum anderen Drathe übergehen, oder nur in der Mitte zwischen beiden bis in die Platte sich verzweigen [1]).

[1]) Wild *) hat mehrere Fälle von Stromverzweigung nach den Kirchhoff'schen Formeln berechnet, die sich an diese Resultate anschliessen:

*) Wild, *Schweizerische Denkschriften* 1859.*

126 Wie wir schon in dem §. 121 erläuterten Beispiele gesehen haben, führen die Betrachtungen der Stromverzweigung auf ganz dieselben Bedingungen, wie analoge magnetische Wirkungen. Da letztere ebenfalls dem umgekehrten Quadrat der Entfernung umgekehrt proportional sind, so wird auch das Potential V irgend wie vertheilter Magnetismen auf einen Punkt im Raume der Gleichung

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = 0$$

entsprechen, welche wir für die Bestimmung der Flächen gleicher Spannung gefunden haben. Auf diese Weise kann man häufig die Probleme der Stromverzweigung auf Sätze aus der Lehre vom Elektromagnetismus zurückführen [1]).

Denken wir uns z. B. in dem mit leitender Masse C erfüllten unendlichen Raume zwei Körper A und B, die in einer bestimmten Fläche einander berühren, ist die elektromotorische Kraft zwischen A und B, B und C, C und A gleich E_{AB}, E_{BC}, E_{CA}, und hat das Potential der hier allein an den Trennungsflächen der drei Körper aufgehäuften freien Elektricitäten die Werthe V_a, V_b, V_c, so ist

$$E_{AB} = V_a - V_b; \quad E_{BC} = V_b - V_c; \quad E_{CA} = V_c - V_a.$$

An den Trennungsflächen müssen die Differentialquotienten $\frac{\partial V}{\partial x}, \frac{\partial V}{\partial y}, \frac{\partial V}{\partial z}$ keine Sprünge zeigen und in der Unendlichkeit verschwinden.

---

1) Wenn zwei gleich breite, rechteckige Platten mit ihrer einen längeren Grundlinie aneinander liegen, und die linearen Elektroden in der Mitte der freien Grundlinien angebracht sind, oder auf derselben Grundlinie derselben Scheibe liegen, und die Elektroden klein sind. Die Resultate stimmen im ersten Fall mit den von Riemann gefundenen (§. 124) überein, wenn die Platten nicht nur gleich breit, sondern auch gleich hoch sind.

Besteht die eine Platte aus Metall, die andere aus einer elektrolysirbaren Flüssigkeit, z. B. Bleioxydlösung, so erhält man im ersten Fall, wenn die Metallplatte mit der positiven Elektrode verbunden ist, Nobili'sche Farben durch Absatz von Bleisuperoxyd auf der Metallplatte. Im zweiten erhält man, wenn die Metallplatte nicht zu gut leitet, zu beiden Seiten der Mittellinie zwischen den Elektroden Absätze von Superoxyd und von Metall, welches letztere am Ende so dünn ist, dass es auch noch die Newton'schen Farben zeigt.

2) Wenn zwei gleich grosse Kreisscheiben von verschiedenem Stoff aufeinander liegen und die Elektroden in den Mittelpunkten der freien Grundflächen liegen, oder concentrische Cylinder bilden, die sich in Kreisen an dieselben anlegen.

3) Wenn zwei concentrische Kugelschalen von verschiedenem Stoff sich berühren, und der Strom durch einen Punkt der äusseren Oberfläche eintritt und durch einen Punkt der inneren Oberfläche austritt.

Die Resultate der Berechnung des ersten Falles vergleicht Wild mit den von Beetz vorgenommenen Messungen der Nobili'schen Ringe, wobei er auf die elliptische Polarisation bei der Metallreflexion Rücksicht nimmt. Hiernach weichen die Beobachtungsresultate von der Rechnung etwas weiter ab, als ohne Berücksichtigung derselben, indess doch nicht so stark, dass dadurch die Theorie widerlegt werden könnte. — In Betreff der Details der Rechnung müssen wir auf die Originalabhandlung verweisen.

[1]) Vergl. auch Kirchhoff in einer Abhandlung von E. du Bois-Reymond Monatsber. der Berl. Akademie 1864. April 14. S. 324*.

Denken wir uns ferner die Begrenzungscurven der Trennungsflächen zwischen zwei Körpern, z. B. A und B, von Strömen von einer gewissen Intensität i_{ab} umflossen, so kann man diese Ströme, wie wir im zweiten Bande zeigen werden, durch beliebig gestaltete und durch die Stromescurven begrenzte, überall gleich dick mit Magnetismus belegte Flächen ersetzt denken. Ist dann das Potential dieser Flächen auf einen in dem einen Körper (A) nicht gerade in der Trennungsfläche gelegenen magnetischen Punkt gleich V_a, so ist es beim Durchgang durch die Fläche in dem denselben berührenden Körper B gleich $V_a \pm 4\pi i_{ab}$. Setzen wir demnach $E_{AB} = 4\pi i_{ab}$, $i_{ab} = \frac{E_{AB}}{4\pi}$ und analog die Intensitäten der die anderen Trennungsflächen zwischen B und C und C und A umfliessenden Ströme $i_{bc} = \frac{E_{bc}}{4\pi}$; $i_{ca} = \frac{E_{ca}}{4\pi}$, so sind die Potentiale der magnetischen Flächen oder der sie umfliessenden Ströme denen der Elektricitäten in den Contactstellen der heterogenen Körper gleich. Dasselbe gilt von den Differentialquotienten derselben, welche ebenfalls keinen Sprung erleiden und in der Unendlichkeit gleich Null werden. Demnach entspricht die Richtung der Strömungscurven in den einzelnen Punkten der Körper der Richtung der Kraft, welche die die Trennungsflächen umfliessenden geschlossenen Ströme i_{ab}, i_{bc}, i_{ca} auf einen in jenen Punkten befindlichen Magnetpol ausüben.

127 Ist die eine Dimension eines Körpers, z. B. die der Z-Axe entsprechende so klein, dass man den von der Elektricität durchströmten Körper als eine ebene Platte von verschwindender Dicke auffassen kann, so werden die Gleichungen und Bedingungen der §. 118 und 119 vollkommen ihre Gültigkeit bewahren, nur dass statt der isoelektrischen Flächen isoelektrische Curven auftreten u. s. f. In der Bedingungsgleichung für die constante Strömung der Elektricität fällt dann das z enthaltende Glied fort, so dass die Differentialgleichung 1) §. 118 ersetzt wird durch

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} = 0.$$

Die allgemeine Lösung dieser Gleichung ist

$$V = f(x + y\sqrt{-1}) + F(x - y\sqrt{-1}),$$

wo f und F beliebige Functionen sind.

Es lässt sich nun nachweisen, dass wenn die Scheibe umbegrenzt ist, und durch n Punkte $A_1, A_2 \ldots A_n$ die Elektricitäten $E_1, E_2 \ldots E_n$ ein- und ausfliessen, so dass also

$$E_1 + E_2 + \ldots E_n = 0$$

ist, und wenn $r_1, r_2 \ldots r_n$ die Abstände irgend eines Punktes von den Einströmungspunkten sind, das Potential daselbst der Gleichung

$$V = M - \frac{1}{2\pi k \delta}(E_1 \log . r_1 + E_2 \log . r_2 \ldots E_n \log . r_n)$$

entspricht, wo M eine Constante, k die specifische Leitungsfähigkeit, δ die Dicke der Scheibe bezeichnet.

Sind nur zwei Einströmungspunkte (ein Eintritts- und ein Austrittspunkt) A_1 und A_2 der Elektricitäten vorhanden, so ist $E_1 = - E_2$

$$V = M + \frac{E_1}{2\pi k \delta} \, log. \, \frac{r_2}{r_1}.$$

Die Gleichung jeder isoelektrischen Curve ist demnach

$$\frac{r_2}{r_1} = const.$$

wo die Constante für die verschiedenen isoelektrischen Curven verschiedene Werthe erhält.

Die isoelektrischen Curven sind also Kreise, welche über der Verbindungslinie zweier Punkte als Durchmesser beschrieben sind, die zu A_1 und A_2 harmonisch liegen. Die Curven, welche diese Curven gleichen Potentials senkrecht schneiden, d. h. die Strömungscurven, sind gleichfalls Kreise, welche durch die Punkte A_1 und A_2 gelegt sind.

Wird die Scheibe durch einen solchen Kreis begrenzt, liegen z. B. die Einströmungspunkte im Rande einer kreisförmigen Scheibe, so ist auch der Bedingung 2 des §. 118 genügt und es gelten also die angegebenen Werthe auch für diesen Fall.

Für den Fall einer kreisförmigen Scheibe, bei welcher die Einströmungspunkte A_1 und A_2 nicht am Rande liegen, wird das Potential durch die folgende Gleichung dargestellt:

$$V = M + \frac{1}{2\pi k \delta}\left(lg \, \frac{r_2}{r_1} + lg \frac{r_2^1}{r_1^1}\right),$$

wo r_1 und r_2 dieselbe Bedeutung wie früher haben; r_1^1 und r_2^1 aber die Entfernung von zwei Punkten A_1^1 und A_2^1 bezeichnen, welche letztere so gefunden werden, dass man den Mittelpunkt der Scheibe C mit A_1 und A_2 verbindet und auf den verlängerten Linien CA_1 und CA_2 zwei solche Stücke CA_1^1 und CA_2^1 abschneidet, dass der Radius der Scheibe die mittlere Proportionale zwischen CA_1 und CA_1^1, sowie CA_2 und CA_2^1 ist.

Eine weitere Rechnung ergiebt für den Gesammtwiderstand der Scheibe:

$$a = \frac{1}{2 . \pi . K . \delta} \cdot lg \left\{\left(\frac{A_1 \, A_2}{\varrho}\right)^2 \cdot \frac{A_1 \, A_2^1 \, . \, A_2 \, A_1^1}{A_1 \, A_1^1 \, . \, A_2 \, A_2^1}\right\},$$

wobei ϱ den Radius des Zuführungsdrathes bedeutet.

128 Diese Resultate sind von Kirchhoff[1]) berechnet und auch durch Versuche bestätigt worden.

Die Gestalt der Curven gleichen Potentials bei einer kreisförmigen Scheibe, bei welcher die Zuleitungsdräthe nach dem Rande gingen, wurde bestimmt, indem man das eine Ende eines Galvanometerdrathes auf einer

[1]) Kirchhoff, Pogg. Ann. Bd. LXVII, S. 344. 1846*.

Stelle der Scheibe festhielt, während man mit dem anderen Ende die Punkte derselben aufsuchte, bei deren Berührung kein Strom durch das Galvanometer floss; man erhielt auf diese Art entsprechend der Theorie Kreise. Wie gering die Abweichungen von der Theorie sind, mag die folgende Tabelle zeigen (die Einheit ist $^1/_{100}$ Zoll):

Radien der Kreise:	Abweichungen der Messungen an einzelnen Stellen von diesen Radien:						
114	+ 1	− 1	− 1	+ 1			
278	0	0	0	0	0	+ 1	
590	− 1	− 2	− 1	0	0	0	+ 3

Aus diesen Versuchen folgt direct, dass V eine Function von $\frac{r_2}{r_1}$ ist, also:

$$V = F\left(\frac{r_2}{r_1}\right).$$

Um diese Function näher zu bestimmen, leitete Kirchhoff durch die Scheibe einen constanten Strom, und berührte sie an zwei in der Verbindungslinie der Einströmungspunkte liegenden Punkten mit den Enden der Drathes eines Galvanometers, welcher zugleich ein Thermoelement enthielt. Zeigte das Galvanometer keinen Strom, so war die Differenz der Potentiale in den berührten Punkten gleich der constanten elektromotorischen Kraft des Thermoelementes. Sind die Abstände der Punkte von den Berührungspunkten resp. r_1, r_2 und R_1, R_2, so ist also die Differenz der Potentiale

$$F\left(\frac{r_2}{r_1}\right) - F\left(\frac{R_2}{R_1}\right) = const.$$

Zugleich ergaben die Versuche, dass

$$\frac{r_2}{r_1} \cdot \frac{R_1}{R_2} = const.$$

Die Bedingungen führen wiederum auf die Function:

$$V = M + N . \log . \frac{r_2}{r_1}.$$

Der für den Widerstand der Scheibe aufgestellte Ausdruck konnte wegen der Kleinheit der Aenderungen, die sich bei verschiedener Entfernung der Dräthe einstellten, nicht controlirt werden.

Die Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Erfahrung wurde von Kirchhoff auch noch auf eine zweite Art bewiesen. Er berechnete nämlich die Ablenkungen, welche eine Magnetnadel durch die Scheibe erleiden muss, wenn die Magnetnadel über verschiedenen Punkten der Scheibe aufgehängt wird, und bestimmte diese Ablenkungen durch den Versuch mit einer kleinen ($^3/_4$ Zoll langen) Nadel, deren Ablenkungen vermittelst eines Spiegelapparates beobachtet wurden. Die Scheibe war aus Stanniol und hatte 10 Zoll Durchmesser; die Zuleitungspunkte waren

die Enden des mit dem magnetischen Meridian zusammenfallenden Durchmessers, und die Beobachtungen wurden für die Punkte des auf dem magnetischen Meridian senkrecht stehenden Durchmessers angestellt. Die folgende Tabelle, bei der ϱ die Entfernung des Mittelpunktes der Nadel vom Mittelpunkt der Scheibe bedeutet, zeigt die genaue Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung:

ϱ	Ablenkungen Berechnet:	Beobachtet:
0	96,3	95,5
1	94,4	93,4
2	88,8	89,5
3	81,3	82,2
4	72,4	73,1
5	63,5	62,8

129 Quincke[1]) hat gleichfalls die Verbreitung eines Stromes in einer quadratischen Bleiplatte $ABCD$ untersucht, während die eine Elektrode A an der einen Ecke derselben, die andere auf einem Punkt E der von dieser Ecke ausgehenden Diagonale sich befand. — Die Bestimmung der isoelektrischen Curven geschah nach der auch von Kirchhoff angewandten Methode. — Wenn in einer unbegrenzten Ebene zwei sich rechtwinklig schneidende Linien symmetrisch zu der Verbindungslinie der Elektroden liegen, so schneiden jene Linien die Linien gleichen elektrischen Potentials senkrecht. Man kann daher von der einen Elektrode aus die Ebene durch zwei solche senkrechte Linien begrenzen. So kann man nach den für eine unendliche Ebene gegebenen Formeln auch die Formeln für die betrachtete quadratische Platte berechnen, indem man ihre Ausdehnung nach den Richtungen AB und CD als unendlich gross gegen den Abstand der Elektroden ansieht. — Die Versuche entsprechen völlig der Theorie.

Quincke hat ferner eine kreisförmige Scheibe von 11 Zoll Durchmesser aus zwei Halbkreisen von Blei und Kupfer zusammengesetzt, und beide Elektroden E und E_1 an den Endpunkten einer, der Berührungslinie der Platten parallelen Sehne an die Bleiplatte angelöthet. Auch hier entsprach die Vertheilung der Linien gleichen Potentials völlig der theoretischen Berechnung.

Die Stromverzweigung in einem Rechtecke ist von Jochmann[2]) berechnet worden.

---

[1]) Quincke, Pogg. Ann. Bd. XCVII, S. 382. 1856*. — [2]) Jochmann, Zeitschr. f. Math. S. 48. 1865*.

V. Ladung, Ladungszeit und Entladungszeit der mit den Polen der Kette verbundenen Leiter.

130 Verbindet man einen Körper mit dem einen Pol einer Säule, deren anderer Pol zur Erde abgeleitet ist, so ladet er sich mit einer Elektricitätsmenge, welche der elektromotorischen Kraft der Säule proportional ist (oder dem Unterschied des Potentials der freien Elektricitäten an den beiden Polen). Die Elektricitätsmenge, welche der Körper dabei aufnimmt, wenn die Ladung durch eine Säule geschieht, deren elektromotorische Kraft, in irgend einem Normalmaasse gemessen, gleich Eins ist, bezeichnet man mit dem Namen seiner elektrischen Capacität.

Wir wollen hierbei als Einheit der Elektricitätsmengen diejenigen Mengen bezeichnen, welche, in der Entfernung Eins auf einander wirkend, einander die Beschleunigung Eins ertheilen. Hiernach können wir die Einheit der elektromotorischen Kraft als eine solche feststellen, bei der das Potential der freien Elektricitäten auf einen Punkt im Inneren der mit dem nicht abgeleiteten Pol der Säule verbundenen Körper in dem angegebenen Maasse gleich Eins ist.

Ist der Körper z. B. eine Metallkugel vom Radius r, und häuft sich auf ihrer Oberfläche bei ihrer Verbindung mit dem nicht abgeleiteten Säulenpol die Elektricitätsmenge A an, die sich bei Vernachlässigung des Zuleitungsdrathes gleichmässig auf der Kugel ausbreitet, so ist das Potential V dieser Elektricitätsmenge auf einen Punkt im Inneren der Kugel, welches zugleich, da der andere Pol der Säule abgeleitet ist, ihrer elektromotorischen Kraft E gleich ist,

$$E = V = 4\pi r \varrho,$$

wo ϱ die auf der Oberflächeneinheit der Kugel angehäufte freie Elektricitätsmenge oder die Dichtigkeit der Elektricität ist.

Die auf der Kugel angehäufte Elektricitätsmenge ist dann

$$A = 4\pi r^2 \varrho = E r.$$

Ist also die elektromotorische Kraft $E = 1$, so ist die auf der Kugel aufgehäufte gesammte Elektricitätsmenge (oder die Capacität der Kugel)

$$C = r.$$

Ist $r = 1$, so ist $C = 1$.

Die auf einer Kugel vom Radius Eins durch die elektromotorische Kraft Eins aufgehäufte Elektricitätsmenge oder die Capacität der Kugel ist mithin gleich Eins.

Würden wir also z. B. erst den einen, dann den anderen Pol einer Säule ableiten, und jedesmal mit dem nicht abgeleiteten Pol eine Kugel vom Radius r verbinden, und nun nach Loslösen von der Säule die Anziehung B beider Kugeln in einer *grösseren* Entfernung R

$$B = \frac{(4\pi r^2 \varrho)^2}{R^2} = \frac{E^2 r^2}{R^2}$$

messen, so erhielten wir hierdurch umgekehrt eine **Bestimmung der elektromotorischen Kraft** E in dem oben angeführten **mechanischen Maasse**.

131 Verbinden wir den nicht abgeleiteten Pol der Säule mit einer Metallplatte, der eine zweite parallele, mit dem Boden verbundene Metallplatte in der Luft gegenüber steht, so könnten wir auch die Ladung jener Metallplatte, mithin die Capacität des Condensators berechnen.

Liegt zwischen den Metallplatten eine andere isolirende Schicht, als Luft, so werden wir den erhaltenen Werth mit einer Constanten k multipliciren müssen, deren Grösse von der Natur des Isolators abhängt. Wir nennen diese Constante das **specifische Inductionsvermögen** des Isolators.

Auf diese Weise berechnet sich u. A. die elektrische Capacität eines Condensators, welcher aus zwei planparallelen Platten besteht, deren Abstand d, deren Oberfläche F ist, unter Annahme einer gleichmässigen Vertheilung der Elektricität auf der ganzen Fläche

$$C^{I} = \frac{kF}{4\pi d}.$$

Ebenso findet man die Capacität eines Condensators, der aus zwei concentrischen Cylinderflächen von den Radien r und r_1 (wo $r_1 > r$) und der Länge l besteht (z. B. eines mit einer isolirenden Hülle versehenen, in einem leitenden Medium, z. B. Wasser, befindlichen Drathes), gleich

$$C^{II} = \frac{k \,.\, l}{2 \log. \frac{r_1}{r}}.$$

Für die Länge Eins ergiebt sich diese Capacität

$$C^{II}_{(l=1)} = \frac{k}{2 \log. \frac{r_1}{r}}.$$

Man bezeichnet diesen Werth auch wohl mit dem Namen des **Ladungscoefficienten** des Drathes.

Die mittlere Dichtigkeit der Elektricität auf den Condensatorflächen ist dann gleich

$$\varrho = \frac{C^{II}}{2r\pi l} = \frac{k}{4\pi r \log. \frac{r_1}{r}}.$$

Liegt die innere Cylinderfläche excentrisch gegen die äussere, so dass die Axen derselben um e von einander abstehen, so ist die Capacität

$$C^{III} = \frac{kl}{2 \log. \frac{r_1^2 - e^2}{rr_1}}.$$

Liegt ein Drath vom Radius r in der Luft im Abstand h von der Erdoberfläche entfernt, ist das specifische Inductionsvermögen der Umgebung k, so wird die Capacität

$$C^{IV} = \frac{k\,l}{2\,\log.\frac{4\,h}{r}}\ ^{1)}.$$

Verbindet man die Platten eines solchen Condensators von der Capacität C durch einen Commutator erst mit den Polen einer Säule von der elektromotorischen Kraft E, sodann mit den Leitungsdräthen eines Galvanometers, so entladet sich die im Condensator angehäufte Elektricität A durch das Galvanometer, und die Nadel desselben schlägt aus. Da die Entladung in so kurzer Zeit erfolgt, dass die Galvanometernadel sich während derselben nicht merklich bewegen kann, so ist die der Elektricitätsmenge $A = E\,.\,C$ proportionale ablenkende Kraft des Stromes 132

$$A = const.\ sin\ {}^{1}/_{2}\ \varphi,$$

wo φ der Ausschlagswinkel der Nadel (vgl. Thl. II im Capitel Tangentenbussole).

Wiederholen wir in schneller Aufeinanderfolge die abwechselnde Verbindung des Condensators mit der Säule und dem Galvanometer, so erhalten wir einen constanten Ausschlag α seiner Nadel. Ist die Capacität C des Condensators, die elektromotorische Kraft E der Säule, die Zahl n der abwechselnden Schliessungen in der Secunde bekannt, so entspricht die Ablenkung α dem Durchströmen der gleichfalls bekannten Elektricitätsmenge $Q = n\,C\,E$ durch jeden Querschnitt der Leitung in der Secunde.

Verbinden wir nun die Säule direct mit dem Galvanometer, so können wir den Gesammtwiderstand W der Leitung so abändern, dass der Ausschlag der Galvanometernadel wiederum gleich α wird. In diesem Falle strömt also ebenfalls in dem continuirlichen Strome in jeder Secunde die Elektricitätsmenge $n\,C\,E$ durch jeden Querschnitt. Bezeichnen wir die Intensität I des Stromes als Eins, welcher durch jeden Querschnitt der Leitung in der Secunde die Elektricitätsmenge Eins hindurchführt, so ist mithin die Intensität I des betrachteten Stromes $I = n\,C\,E$. Bezeichnen wir ferner als Einheit des Widerstandes den Widerstand eines Leiters, in welchem durch die elektromotorische Kraft Eins ein Strom von der Intensität Eins erzeugt wird, so ist auch

$$I = \frac{E}{W},$$

mithin

$$W = \frac{1}{n\,C}.$$

[1]) Thomson, Phil. Mag. Vol. XI, p. 146. 1856*. Vgl. auch Report. British Assoc. 1863. p. 144 u. f., 1867. p. 483*.

Wir können auf diese Weise die Widerstände in mechanischem Maasse messen und uns demnach aus einem Drathe u. dgl. m. eine mechanische Widerstandseinheit herstellen [1]).

133 Ist das Galvanometer graduirt (vgl. Thl. II) und verbinden wir verschiedene Condensatoren von den Capacitäten C_1, C_2 ... je n-Male in der Secunde abwechselnd mit einer Säule von der elektromotorischen Kraft E und dem Galvanometer; entsprechen die dabei erhaltenen Ablenkungen α_1, α_2 den Intensitäten I_1, I_2 eines hindurchgeleiteten constanten Stromes, so verhalten sich auch

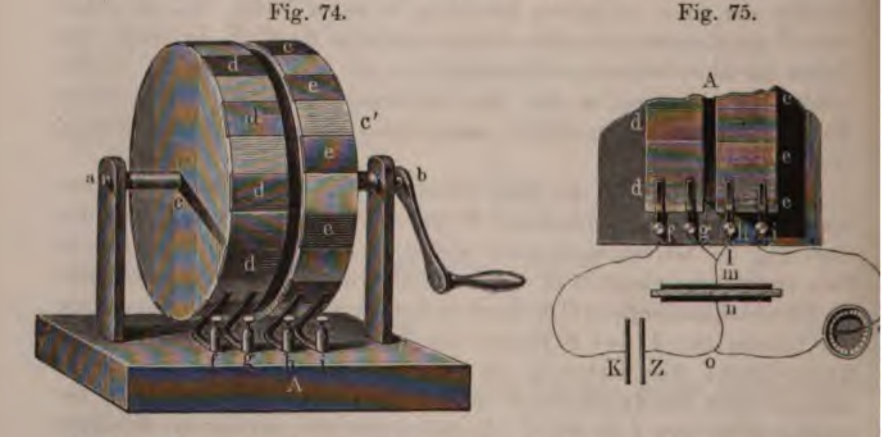
$$C_1 : C_2 \ldots = I_1 : I_2.$$

Wir können hierdurch die Capacitäten verschiedener Condensatoren experimentell mit einander vergleichen.

134 Um die abwechselnde Verbindung des Condensators mit der Säule und dem Galvanometer herzustellen und die Ladung des Condensators zu zeigen, kann ein Commutator von folgender Construction dienen [2]).

Auf dem Brett A (Fig. 74) sind an einer Axe zwei Scheiben c und c_1 von Holz oder Elfenbein befestigt, deren Ränder abwechselnd mit den

Fig. 74. Fig. 75.



Metallplatten d und e ausgelegt sind. Die beiden Scheiben sind durch eine dünne isolirende Holzscheibe von einander getrennt, so dass die Metallplatten d und e nirgends einander berühren. Gegen die Scheiben c und c_1 schleifen die Metallfedern f, g und h, i, welche mit den gleichnamigen Klemmschrauben verbunden sind.

Die Pole ZK (Fig. 75) einer Säule von etwa 20 Elementen werden mit dem Commutator A, einem Galvanometer T und einem Condensator mn in Verbindung gebracht. Der Pol K wird mit der Klemm-

[1]) Vgl. auch Thomson, Phil. Mag. [4] Vol. V, p. 404. 1853*. — [2]) Vgl. Guillemin, Compt. Rend. T. XXIX, p. 521. 1849*; Pogg. Ann. Bd. LXXIX, S. 332. 1850*.

raube *f*, die Klemmschrauben *g* und *h* werden mit der einen Belegung des Condensators, der Pol *Z* mit der Belegung *n* und dem Galvanometer *T*, und letzteres mit der Klemmschraube *i* verbunden.

Zum Nachweis der Ladung kann der Condensator z. B. aus einem Wachs-ent- oder Guttaperchastreifen von etwa 30 Centimeter Breite und $^1/_2$ bis [...]eter Länge bestehen, welcher beiderseits, mit Ausnahme seiner Ränder, Stanniol belegt und zusammengefaltet in einen Kasten gelegt wird.

Steht der Commutator wie in der Zeichnung, so sind beide Belegen des Condensators durch die auf dem Metallstück *d* schleifenden [Fe]dern *f* und *g* und den Drath *Zon* mit den Polen der Säule in Verbindung und laden sich mit Elektricität. Das Galvanometer *T* ist ausser [Ve]rbindung, da die Federn *h* und *i* auf dem isolirenden Elfenbein schlei[fen]. Wird aber der Commutator gedreht, dass letztere Federn auf der [Me]tallplatte *e*, die Federn *f* und *g* auf Elfenbein schleifen, so ist die Ver[bin]dung der Säule *KZ* mit dem Condensator *mn* aufgehoben, die Belegen des letzteren dagegen sind durch die Verbindung *mlkiT* und *T* mit dem Galvanometer vereint. Bei schneller Drehung des Commu[tat]ors wird abwechselnd der Condensator durch die Säule geladen, und [du]rch das Galvanometer entladen. Letzteres zeigt dann einen Ausschlag [in] Folge des Entladungsstromes.

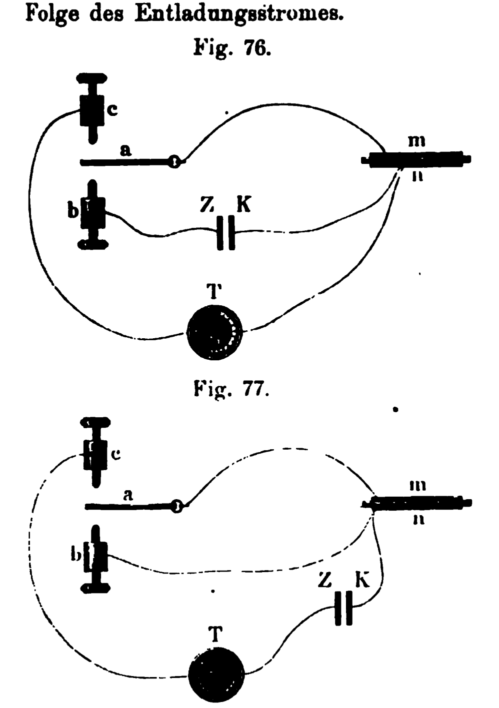


Fig. 76.

Fig. 77.

Dasselbe geschieht in Folge des Ladungsstromes, wenn das Galvanometer in den Drath *Kf* eingeschaltet wird, *o* und *i* mit der Erde verbunden werden.

135 Eine genauere Untersuchung der auf diese Weise entstehenden unterbrochenen Ströme ist von Siemens[1]) vorgenommen worden. Die abwechselnde Verbindung des Condensators *m n* (Fig. 76) mit der Säule *ZK* und einer die Stromintensität messenden Sinusbussole *T* mit Spiegelablesung wurde durch eine oscillirende Zunge *a* von Metall bewirkt, welche abwechselnd gegen die Schrauben *b*

[1]) *Siemens, Pogg. Ann. Bd. CII, S. 66. 1857**.

und *c* gegenschlug. Die sehr regelmässigen Oscillationen der Zunge (etwa 60 in der Secunde) wurden durch eine elektromagnetische Vorrichtung hervorgerufen, welche der des später zu beschreibenden Wagner'schen Hammers ähnlich ist. Die nähere Einrichtung des Apparates, welche dem Siemens'schen Zeigertelegraphen entnommen ist, vgl. in Capitel Polarisation (Siemens'sche Wippe). Die verschiedenen Drathverbindungen sind aus den Figuren 76 und 77 (a. v. S.) leicht ersichtlich. Schlägt in Fig. 76 die Zunge *a* gegen die Schraube *b*, so werden dadurch die Belegungen des Condensators *mn* mit beiden Polen der Säule verbunden und geladen. Schlägt die Zunge gegen *c*, so wird der Condensator durch die Bussole *T* hindurch entladen. Schlägt dagegen in Fig. 77 die Zunge gegen *c*, so wird der Condensator durch die Säule geladen, und zugleich geht der Ladungsstrom durch die Bussole *T*. Beim Anschlagen der Zunge gegen *b* wird der Condensator direct entladen. Im ersten Fall wird an der Bussole die Intensität des Entladungsstromes, im zweiten die des Ladungsstromes des Condensators gemessen.

Der Condensator war zuerst aus einem Glimmerblatt gebildet, dessen Flächen mit Stanniol belegt waren.

Aus den Versuchen folgt entsprechend den oben ausgeführten Erläuterungen:

Die durch die Intensität des Stromes in der Bussole gemessene Ladung des Condensators ist bei Anwendung einer verschiedenen Anzahl von gleichen (Daniell'schen) Elementen der Anzahl derselben, d. h. der elektromotorischen Kraft der Säule direct proportional, unabhängig von dem Widerstand der Leitungsdräthe und der Lage des Punktes der Oberfläche des Condensators, mit welchem dieselben verknüpft sind. Sie ändert sich nicht, wenn eine der Belegungen des Condensators oder einer der Pole der Säule abgeleitet wird.

Wird die Säule durch einen langen Drath von Neusilber geschlossen und die eine Belegung des Condensators durch die oscillirende Zunge abwechselnd mit einem Punkte dieses Drathes und dem einen Ende des Drathes der Bussole verbunden, während das andere Ende des letzteren und die andere Belegung des Condensators mit der Erde verbunden bleibt, so ist die an der Ablenkung der Nadel der Bussole gemessene Ladung des Condensators proportional der nach dem Ohm'schen Gesetz der Gefälle berechneten elektroskopischen Kraft jenes Punktes, d. h. also dem Potential daselbst.

Die Ladung eines aus mehreren Leydner Flaschen gebildeten Condensators ist seiner Oberfläche proportional.

Die Ladung ist ferner bei Zusammenlegen einer Reihe von planparallelen Glasplatten, deren beide äussere Seiten mit Stanniol belegt sind, umgekehrt proportional der Dicke der isolirenden Schicht.

Stellt man an Stelle des Condensators zwei gleich grosse Messingplatten einander parallel gegenüber, und füllt ihren Zwischenraum mit *Luft, anderen Gasen*, Stearin oder Schwefel, so wird die Ladung dersel-

ben verschieden. Setzt man sie bei der Luft gleich 1, so ist sie bei den übrigen Gasen ebenso gross, bei Stearin 0,78, bei Schwefel 2,9.

Bezeichnet man daher die (in einer beliebigen Einheit gemessene) elektromotorische Kraft der Säule mit E, die Capacität des Condensators mit C, die Grösse seiner condensirenden Oberfläche mit F, die Dicke und das specifische Inductionsvermögen seiner isolirenden Schicht mit d und k, die an der Bussole gemessene Ladung des Condensators mit Q, so folgt aus den Versuchen, ganz entsprechend den Formeln des §. 132

$$Q = CE \, const. = E \frac{kF}{d} \, const.$$

Senkt man Dräthe, welche mit Guttapercha bedeckt sind, in Wasser, oder überzieht sie noch mit einer Bleihülle, so kann man sie ebenfalls als Condensatoren benutzen, indem man einerseits den Drath, andererseits das Wasser oder die Bleihülle in die Leitung einfügt. Entsprechend der §. 131 entwickelten Formel über die Capacität eines durch zwei concentrische Cylinderflächen vom Radius r und r_1 und der Länge l begrenzten Condensators war die am Galvanometer gemessene Ladung wiederum durch die Formel

$$Q = CE \, const. = E \frac{k.l}{log. \frac{r_1}{r}} \, const.$$

dargestellt.

Berechnete man die Intensität eines constanten Stromes, der durch die elektromotorische Kraft E in einem Schliessungskreise erzeugt wurde, in welchen die beschriebenen Condensatoren eingefügt waren, und in dem nur der Widerstand W des isolirenden Mediums zu berücksichtigen wäre, so würde in den beiden betrachteten Fällen die Intensität

$$I = \frac{EF}{d} \, const. \text{ und } I = E \frac{l}{log. \frac{r_1}{r}} \, const.$$

sein; so dass sich also dieselben Formeln ergeben wie oben.

Geben bei analogen Versuchen drei Condensatoren von der Form der Franklin'schen Tafel die Ladungen $q_1 = \frac{E}{v_1}$, $q_2 = \frac{E}{v_2}$, $q_3 = \frac{E}{v_3}$, so ergiebt sich $v_1 = \frac{E}{q_1}$, $v_2 = \frac{E}{q_2}$, $v_3 = \frac{E}{q_3}$. Verbindet man jetzt die zweite Belegung des ersten mit der ersten Belegung des zweiten, die zweite des zweiten Condensators mit der ersten des dritten, und schliesst diese so gebildete Franklin'sche Batterie mittelst der ersten Belegung der ersten und zweiten der dritten Tafel in die oben beschriebene Schliessung ein, so folgt der Widerstand der gesammten Schliessung der drei Tafeln:

$$V = v_1 + v_2 + v_3 = \frac{E}{q_1} + \frac{E}{q_2} + \frac{E}{q_3},$$

also die Ladung

$$Q = \frac{1}{\frac{1}{q_1} + \frac{1}{q_2} + \frac{1}{q_3}}.$$

Diese Formel wird vollständig durch die Resultate der Versuche bestätigt.

Wird auf die beschriebene Art eine Franklin'sche Tafel, welche nur auf der einen Seite belegt ist, eine nur im Inneren mit Spiegelbelegung versehene Glaskugel oder ein Drath, der frei in der Luft ausgespannt ist, mit der leitenden Oberfläche abwechselnd mit dem einen Pol der Säule und durch das Galvanometer mit der Erde verbunden, während der andere Pol der Säule stets zur letzteren abgeleitet bleibt, so ersetzen die der nicht belegten Fläche der Franklin'schen Tafel und Glaskugel gegenüber stehenden Wände des Zimmers, oder die unter dem isolirten Drath befindliche Erde die zweiten Belegungen des Condensators, und man erhält gleichfalls Ladungen, die um so bedeutender sind, je näher z. B. die Zimmerwände der unbelegten Seite der Franklin'schen Tafel stehen. So verhält sich ein 1 Meter langer, 4,23 Millimeter dicker Kupferdrath, der 8 Millimeter hoch über dem Boden ausgespannt ist, wie ein aus einer Glasplatte von 1 Millimeter Dicke gebildeter Condensator, dessen Belegungen 100 Quadratmillimeter Oberfläche besitzen.

135a. Ganz ähnliche Versuche, wie Siemens, hat auch Gaugain in einer anderen Art angestellt [1]).

Es wurde z. B. ein $0{,}5^{m}$ langer Drath mit Schellackfirniss und darauf mit einer Belegung von Stanniol bedeckt, oder in ein Zinnrohr ein concentrisches zweites engeres Zinnrohr oder ein Drath eingesteckt. Die eine Belegung dieser Condensatoren wurde mit der Erde, die andere mit einem, auf einen bestimmten Ausschlag der Goldblättchen geladenen Ladungselektroskop (vergl. §. 103) verbunden. Die Ladung stellt sich momentan her, wenn die isolirende Schicht Luft ist; in anderen Fällen erst nach längerer Zeit. Zur Bestimmung der jedesmaligen Ladung der einen oder anderen Belegung wurde dieselbe nach Loslösung von dem Ladungselektroskop durch einen Baumwollfaden mit dem Entladungselektroskop (vergl. l. c.) verbunden, und die Zahl der Entladungen desselben bestimmt, während die andere Belegung zur Erde abgeleitet war. Der Baumwollfaden muss so lang sein, dass die Entladungen des Entladungselektroskopes nicht zu schnell aufeinander folgen und auch nicht zu viel Elektricität durch den Faden an die Luft abgegeben wird. — Um die in dem Elektroskop nach der letzten Entladung zurückbleibende Ladung zu bestimmen, wird dasselbe einmal mit einem grossen Elektricitätsreservoir von bestimmter Ladung verbunden und die Zahl der Entladungen bestimmt, und sodann das Reservoir noch einmal geladen und von

---

1) *Gaugain*, Ann. de Chim. et de Phys. T. LXIV, p. 174. 1862*.

ieuem mit dem noch mit Elektricität erfüllten Entladungselektroskop verunden. Die Differenz der Zahl der Entladungen in beiden Fällen entpricht der zurückgebliebenen Ladung. Es ergab sich:

Wird der innere Cylinder direct geladen, so ist die durch Influenz rzeugte Ladung des äusseren Cylinders gleich der influenzirenden Ladung les inneren. Wird der äussere Cylinder geladen, so ist die Ladung des nneren Cylinders gerade so gross, wie wenn er durch dieselbe Elektricitätsquelle direct geladen, der äussere aber zur Erde abgeleitet würde. Die Ladung des äusseren Cylinders setzt sich hierbei aus zwei Theilen usammen, aus der Ladung, welche gleich ist der influenzirten Ladung les inneren Cylinders und aus einer Ladung, die er erhielte, wenn der nnere Cylinder nicht vorhanden wäre (welche er z. B. erhält, wenn letzerer Cylinder isolirt ist). Dieser Satz gilt auch, wenn z. B. durch einen lritten äusseren Cylinder eine constante neue Bindung der Elektricität les äusseren Cylinders eintritt.

Bei Anwendung verschieden weiter Cylinder (von 20 und 40^{mm} oder !0 und 80^{mm} oder 10 und 40^{mm} oder 10 und 80^{mm} Durchmesser u. s. f.) eigte sich die Ladung Q wiederum entsprechend der Formel:

$$Q = a \frac{2 \pi l k e}{\log. \frac{r_1}{r}},$$

'o l die Länge, r_1 und r die Radien der Belegungen des Condensators nd, k die Leitungsfähigkeit des Isolators, e die Ladung der Elektricitätsuelle, a eine Constante ist.

Der Werth $\frac{\log. \frac{r_1}{r}}{2 \pi l k}$ würde dem Leitungswiderstand ϱ des Dielektrims zwischen den Metallbelegungen entsprechen.

Bei excentrischen cylindrischen Condensatoren (zwei Röhren von eissblech von 1^m Länge und 10 und 80^{mm} Durchmesser, deren Axen spective die Abstände $\alpha = 0$ bis 30^{mm} hatten) entsprach die Ladung r Formel:

$$E = a \frac{e}{\varrho},$$

wiederum

$$= k \log. \frac{r_1^2 + r^2 - \alpha^2 + \sqrt{(r_1 + r + \alpha)(r_1 + r - \alpha)(r_1 - r + \alpha)(r_1 - r - \alpha)}}{r_1^2 + r^2 - \alpha^2 - \sqrt{(r_1 + r + \alpha)(r_1 + r - \alpha)(r_1 - r + \alpha)(r_1 - r - \alpha)}}$$

lcher Werth nach Blavier auch dem Leitungswiderstand des Dielekcums zwischen den Metallbelegungen entspricht. Dieses letzte Resultat ; Gaugain auch experimentell geprüft, einmal, indem er den Zwienraum zwischen zwei in einander geschobenen Kupferröhren bei veriedenem Abstand ihrer Axen von einander mit Lösung von Kupferriol füllte, und den Widerstand vermittelst des Differentialgalvanometers stimmte, sodann, indem er den Zwischenraum zwischen zwei ähnlichen

Cylindern von Zink mit Olivenöl füllte, den äusseren Cylinder mit d Erde und den inneren mit einem Ladungselektroskop verband und nu die Zeit bestimmte, bis der Ausschlag des letzteren sich um ein Bestimr tes verringert hatte.

Die gleichen Beziehungen wurden auch an Condensatoren mit ebene Flächen bestätigt. Dieselben bestanden aus zwei parallelen kreisförmige Kupferplatten von 85^{mm} Durchmesser, welche einander parallel in Al ständen von 4 bis 50^{mm} über einander in der Mitte eines kupferne Cylinders von 160^{mm} Durchmesser und 180^{mm} Höhe aufgestellt ware

Da sich bei Verlängerung des Cylinders die Resultate sehr weni ändern, so sind die Bedingungen der Versuche fast dieselben, wie wen die Platten rings von Kupfer umgeben wären. Die untere Platte *B* stan auf Schellackfüssen, und auf ihr ruhte, ebenfalls vermittelst kleiner Cylin der von Schellack, die obere Platte *A*, welche zu dem Cylinder stets di gleiche Lage bewahrte. Es wurde nun die untere Platte mit der Erde die obere mit einer constanten Elektricitätsquelle verbunden, der Ver bindungsdrath entfernt und zuerst die geladene Platte *A* durch einen anderen Drath mit dem Entladungselektroskop verbunden. Zugleich wurde auf die oben angeführte Weise die im letzteren nach der letzten Entladung zurückbleibende Ladung bestimmt. Man erhielt so die in- fluenzirende Ladung der Platte *A*. Nachher wurde die Platte *B* geladen während *A* mit der Erde verbunden war, nach Entfernung dieser Ver bindung die Platte *A* abgehoben und mit dem Entladungselektroskop verbunden. Man erhielt so die influenzirte Ladung. Das Verhältniss α der beiden Ladungen wurde bei verschiedenen Abständen *d* der Platten bestimmt. Es betrug dasselbe zum Beispiel:

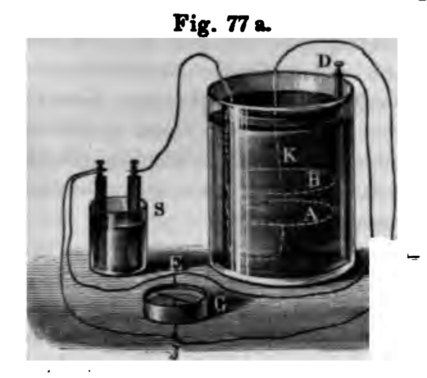
d.	7,5	10	13,5	20	25,7	30
α.	1,352	1,452	1,754	1,933	2,439	3,000.

Die influenzirte Ladung hängt hier von einem doppelten Umstand ab; einmal von der Influenz zwischen den Platten selbst, sodann von d Influenz zwischen der geladenen Platte *A* und dem umgebenden Kupfe cylinder, durch welche die Vertheilung der Elektricität auf *A* wesentli geändert wird.

Sollen auch hier die oben ausgesprochenen Beziehungen zwisch Influenz und Leitung bestehen, so muss, wenn der ganze innere Rau des Cylinders mit einer leitenden Lösung gefüllt wird, und die eine Platt welche vorher geladen wurde, einerseits, die andere Platte und der Kupfe cylinder andererseits als Elektrode dient, das Verhältniss des gesammt Stromes zu den zwischen den Platten fliessenden Stromesantheilen b verschiedenen Entfernungen derselben den oben erwähnten Werthen entsprechen. Gaugain senkte zur Untersuchung dieses Punktes d Apparat in ein mit Kupfervitriollösung gefülltes Glasgefäss, und verba die eine Platte einerseits und den Cylinder und die andere Platte andere its mit Leitungsdräthen (Fig. 77 a.) und bestimmte den Widerstand

i verschiedenem Abstand *d* der Platten vermittelst des Differential-lvanometers. Sodann wurde der partielle Widerstand zwischen den Platten allein vermittelst der Wheatstone'schen Drathcombination bestimmt, indem der eine Pol der Säule mit der einen Platte *B*, der andere Pol durch zwei Dräthe *SED* und *SJK* mit der Platte *A* und dem umgebenden Cylinder communicirte, und nun zwischen zweien Punkten *K* und *J* dieser Dräthe eine Verbindung durch ein Galvanometer hergestellt wurde. Da der Widerstand der Dräthe *ED* und *K* gegen den der Flüssigkeiten zu vernachlässigen ist, so verhält sich, enn die Nadel des Galvanometers auf Null steht, der Widerstand zwichem dem Cylinder und *B* zu dem Widerstand zwischen *A* und *B* wie *J* zu *SE*. Auf diese Weise fand sich bei verschiedenen Abständen *d* er Platten das Verhältniss *β* der (den Widerständen umgekehrt proporionalen) Intensitäten des Gesammtstromes und des zwischen den Platten iessenden Theiles desselben:

Fig. 77 a.



d.	7,5	10,5	13,5	20	25,7	32,0
β.	1,333	1,500	1,666	2,000	2,500	3,000.

Mit Berücksichtigung, dass auch in der Kupferlösung eine Polarisaion der Elektroden und ein Uebergangswiderstand daselbst auftreten ann, entsprechen die Werthe *α* und *β* einander recht gut.

Endlich zeigte sich auch an sechs sphärischen Condensatoren, deren elegungen die Radien $r = 30{,}75$ und $R = 80{,}5^{\mathrm{mm}}$ hatten, dass die adung dem Verhältniss $const. \frac{Rr}{R-r}$ entspricht, welches Verhältniss zuleich dem umgekehrten Werth des Leitungswiderstandes der zwischen ie Kugeln gebrachten Leiter proportional ist.

Es bestätigen sich auf diese Weise vollständig die Versuche von emens; und man könnte nach denselben mit Faraday[1]) die Annahme achen, dass sich auch durch Nichtleiter hindurch die Influenz durch rtpflanzung von Theilchen zu Theilchen herstellte, wie die Leitung des ktrischen Stromes. Es würde auf diese Weise, ähnlich, wie die magneche, so auch die elektrische Fernewirkung auf eine Mittheilung von eilchen zu Theilchen zurückzuführen sein. Indess ist die Analogie der rmeln für die elektrostatische Ladung und Leitung noch kein Beweis für, dass wirklich eine Fortleitung der Elektricität von Theilchen zu

[1]) Faraday, *Exp. Res. Ser. XII, §. 1320* und flgde*.

Theilchen in den Isolatoren des Condensators stattfindet, wenn dieselbe mit dem Galvanometer verbunden wird. Es rührt die Uebereinstimmung nur davon her, dass die mathematischen Gesetze für die Anziehung nach dem umgekehrten Quadrat der Entfernung und für den Wärme- oder Elektricitätsfluss in den Körpern nahe mit einander übereinstimmen. Mittelst dieser Analogie kann man häufig aus den bekannten Gesetzen der Leitung der Elektricität oder Wärme durch eine zwischen gegebenen Flächen liegende Schicht die Capacität der aus denselben Flächen gebildeten Condensatoren berechnen [1]), so z. B. eines aus zwei concentrischen Cylinderflächen bestehenden Condensators u. s. f.

136 Wird nun ein Leiter, z. B. ein langer isolirter Drath, mit einer Elektricitätsquelle, z. B. mit einem grossen geladenen Conductor oder dem Pol einer Säule verbunden, so stellt sich nach und nach eine gewisse Vertheilung von freier Elektricität auf seiner Oberfläche her, indem durch die Querschnitte des Leiters Elektricität von der Elektricitätsquelle zu seiner Oberfläche hinströmt. Ist der Leiter isolirt, so bildet sich bald ein statischer elektrischer Zustand, so dass das Potential im Inneren desselben überall den gleichen constanten Werth erhält. Der „Ladungsstrom“ hört auf. Ist der Leiter aber an dem nicht mit der Elektricitätsquelle verbundenen Ende abgeleitet oder daselbst mit dem anderen Pol der Säule verbunden, oder verliert er an seiner Oberfläche die dort angehäufte freie Elektricität durch Mittheilung an die umgebenden Körper, so entsteht ein constant andauernder Strom.

Die Zeit, welche vergeht, bis ein constanter elektrischer Zustand an irgend einer Stelle des mit dem Pol der Säule verbundenen Leiters bemerkt wird, kann man mit dem Namen Ladungszeit bezeichnen. Wird der Leiter von dem Pol der Säule losgelöst und ableitend berührt, so vergeht wieder bis zu seiner völligen Entladung eine gewisse Entladungszeit. Die Zeiten richten sich sowohl nach den Dimensionen und dem Stoff des Leiters als auch nach den Elektricitätsmengen, welche zu seiner Ladung an jeder Stelle erforderlich sind; sie werden daher namentlich sehr bedeutend, wenn der Leiter, z. B. ein Telegraphendrath, mit einer isolirenden Hülle von Guttapercha oder Kautschuk umgeben ist und so in der Erde oder im Wasser liegt. Derselbe stellt dann einen Condensator dar, dessen Capacität sehr bedeutend ist.

137 Die Gesetze der Zeitdauer der Ladung eines Drathes lassen sich in einem einfachen Fall sehr gut finden, wenn wir die Inductionswirkungen der in den einzelnen Theilen des Leiters fliessenden Ströme auf die anderen Theile desselben vernachlässigen können. Es werde das eine Ende des Drathes zur Erde abgeleitet und das andere Ende dauernd mit dem Pol einer constanten Säule verbunden, deren anderer Pol gleichfalls zur

[1]) *Vgl.* Thomson, Phil. Mag. [4] T. VII, p. 502. 1854*.

Erde abgeleitet ist. Wir wollen hierbei zugleich annehmen, dass der Drath an seinen einzelnen Stellen nach aussen durch Ableitung Elektricität verliere. Diese Ableitung kann stattfinden, indem der durch eine schlecht leitende Lackschicht oder Guttaperchahülle bedeckte Drath in feuchter Luft oder in Wasser sich befindet, wie z. B. die überirdischen und submarinen Telegraphenkabel.

Schon Ohm[1]) hat diese Frage behandelt, indem er die freie Spannung durch den ganzen Querschnitt der Leiter constant annahm und den Elektricitätsverlust durch äussere Ableitung derselben proportional setzte. Auch nach den neueren Anschauungen können wir Ohm's Rechnungen fast vollständig benutzen, wenn wir statt der den Strom bedingenden Aenderung der freien Spannung die Aenderung des Potentials v aller freien Elektricität auf die Punkte im Inneren setzen, und die durch Leitung in der schlecht leitenden Hülle stattfindende Ableitung nach aussen dem Ueberschuss des Potentials der freien Elektricität auf der Oberfläche des Drathes über das Potential der auf der anderen Seite der isolirenden Schicht gebundenen Elektricität, also der zu beiden Seiten wirkenden elektromotorischen Kraft proportional nehmen. Ist die isolirende Hülle an allen Stellen des Drathes gleich dick und aus gleichem Stoff, so ist dieser Ueberschuss dem Werth v selbst proportional zu setzen. Bei sehr dünnen Dräthen, bei denen wir nur die Wirkung der dem beobachteten Punkt zunächst auf dem Drath verbreiteten Elektricitäten berücksichtigen, welche wir als gleichmässig vertheilt annehmen können, ist dann das Potential der freien Spannung direct proportional.

Es sei nun die Länge des dünnen Drathes gleich l, sein specifischer Leitungswiderstand r, sein Querschnitt q, der Abstand eines Querschnittes desselben von seiner Verbindungsstelle mit der Säule gleich x, die Stromintensität an der Stelle x zur Zeit t nach der Verbindung mit der Säule gleich i, das Potential daselbst zur selben Zeit gleich v und die Capacität für jede Längeneinheit gleich c, so ist die Menge der auf der Oberfläche des Elementes dx befindlichen Elektricität $cvdx$. 138

Steigt das Potential in der Zeit dt um dv, so wächst entsprechend die auf der Oberfläche des Elementes dx befindliche Elektricität um $m = c \frac{\partial v}{\partial t} dt\, dx$. — Die Intensität des Stromes an beiden Enden des Elementes dx ist i und $i + \frac{\partial i}{\partial x} dx$. Nehmen wir wiederum als Einheit des Stromes diejenige Intensität an, durch welche in der Zeiteinheit durch den Querschnitt des Leiters die Elektricitätsmenge Eins bewegt wird, so ist die Differenz der durch den Strom in der Zeit dt in das Element ein- und ausgeführten Elektricitäten, d. i. die in demselben zurückbleibende Elektricitätsmenge $m_1 = - \frac{\partial i}{\partial x} dx\, dt$. Nun ist aber

[1]) Ohm, Die galvanische Kette. 1827*.

$$i = -\frac{q}{r}\frac{\partial v}{\partial x} = -\frac{1}{\lambda}\frac{\partial v}{\partial x},$$

also

$$m_1 = \frac{1}{\lambda}\frac{\partial^2 v}{\partial x^2}\,dx\,dt,$$

wo $\lambda = \frac{r}{q}$ ist. Endlich tritt durch die Ableitung aus der Oberfläche des Elementes eine Elektricitätsmenge $m_2 = \alpha v\,dx\,dt$ aus, wo α eine Constante ist. — Da nun $m = m_1 - m_2$ sein muss, so folgt, wenn $\alpha\lambda = \beta^2$ gesetzt wird

$$\lambda c \frac{\partial v}{\partial t} = \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} - \beta^2 v \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 1)$$

Ist nach langer Zeit der constante Zustand des Drathes eingetreten, so ist $\frac{\partial v}{\partial t} = 0$, und die Gleichung verwandelt sich in die folgende

$$0 = \frac{\partial^2 v_0}{\partial x^2} - \beta^2 v_0,$$

deren Integral $v_0 = a e^{\beta x} + b e^{-\beta x}$ ist.

Für $x = l$ muss $v_0 = 0$ sein; für $x = 0$, also am Verbindungspunkt des Drathes mit der Säule, sei $v_0 = V$.

Setzt man diese Werthe in die Gleichung ein, so ergiebt sich

$$v_0 = V \frac{e^{(l-x)\beta} - e^{-(l-x)\beta}}{e^{l\beta} - e^{-l\beta}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 2)$$

Ist die Stromintensität im Drath constant geworden, so ist dieselbe

$$i_0 = -\frac{q}{r}\frac{\partial v_0}{\partial x} = \frac{q}{r}\beta V \frac{e^{(l-x)\beta} + e^{-(l-x)\beta}}{e^{l\beta} - e^{-l\beta}}.$$

Das vollständige Integral der Gleichung 1) ist bei Berücksichtigung, dass für $t = \infty$, $v = v_0$ werden muss, wenn wir für β^2 und λ die Werthe setzen:

$$v = v_0 + e^{-\frac{\alpha}{c}t} \sum_{n=0}^{n=\infty} A_n \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right) e^{-\frac{n^2\pi^2 q t}{r c l^2}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 3)$$

Der Ausdruck im zweiten Gliede giebt hier die Abweichung des variabeln Zustandes des Drathes in jedem Augenblick von seinem endlichen Zustande an.

Die Constanten A_n bestimmen sich in dieser Gleichung durch die Bedingung, dass für $t = 0$ und für jeden Werth von x, der grösser als Null ist, $v = 0$ sein muss.

In Gleichung 3) wird demnach für $t = 0$

$$\sum_0^\infty A_n \sin\frac{n\pi x}{l} = -V \frac{e^{(l-x)\beta} - e^{-(l-x)\beta}}{e^{l\beta} - e^{l\beta}}.$$

Setzt man für x verschiedene, um den sehr kleinen Werth dx unterschiedene Werthe $x_1, x_2 \ldots$ und multiplicirt die so erhaltenen Gleichungen der Reihe nach mit $\sin\frac{n\pi x_1}{l}$, $\sin\frac{n\pi x_2}{l}$ u. s. f., so erhält man bei der in eine Integration übergehenden Summation derselben

$$A_n \frac{l}{2} = -\frac{V}{e^{l\beta} - e^{-l\beta}} \int_0^l (e^{(l-x)\beta} - e^{-(l-x)\beta}) \sin\frac{n\pi}{l} x\, dx$$

$$= -2V \frac{l}{n\pi} \cdot \frac{l}{1 + \frac{\beta^2 l^2}{n^2 \pi^2}},$$

und der Werth v wird

$$v = V \left\{ \frac{e^{(l-x)\beta} - e^{-(l-x)\beta}}{e^{l\beta} - e^{-l\beta}} - 2e^{-\frac{\alpha}{c}t} \sum_0^\infty \frac{1}{n\pi} \cdot \frac{1}{1 + \frac{\beta^2 l^2}{n^2 \pi^2}} \cdot \sin\frac{n\pi x}{l} \cdot e^{\frac{-n^2\pi^2 qt}{rcl^2}} \right\} \quad 4)$$

Die Stromintensität an jeder Stelle des Leiters ergiebt sich aus der Formel

$$i = -\frac{q}{r}\frac{dv}{dx} = V\frac{q}{r} \left\{ \frac{\beta(e^{(l-x)\beta} + e^{(-l-x)\beta})}{e^{l\beta} - e^{-l\beta}} \right.$$

$$\left. + \frac{2e^{-\frac{\alpha}{c}t}}{l} \sum_0^\infty \frac{1}{1 + \frac{\beta^2 l^2}{n^2 \pi^2}} \cdot \cos\frac{n\pi x}{l} \cdot e^{\frac{-n^2\pi^2 qt}{rcl^2}} \right\} \quad \ldots \quad 5)$$

Für das Ende des Leiters ($x = l$), an welchem, wie an Telegraphenkabeln, das Ansteigen der Stromintensität beobachtet werden kann, wird demnach

$$i_l = 2V \cdot \frac{q}{r} \left\{ \frac{\beta}{e^{l\beta} - e^{-l\beta}} \right.$$

$$\left. + 2\frac{e^{-\frac{\alpha}{c}t}}{l} \sum_0^\infty \frac{1}{1 + \frac{\beta^2 l^2}{n^2 \pi^2}} (-1)^n e^{\frac{-n^2\pi^2 qt}{rcl^2}} \right\} \quad \ldots \quad 6)$$

Findet an den Seiten des Leiters keine Ableitung statt, so wird $\alpha = 0$, also auch $\beta = 0$, und es ergiebt sich die endliche Ladung des Leiters nach der Zeit $t = \infty$

$$v'_0 = V\left(1 - \frac{x}{l}\right),$$

so dass dann die Vertheilung der Potentiale nach dem Gesetze einer geraden Linie stattfindet.

Die Potentialfunction an jeder Stelle des Leiters ist dann zur Zeit t

$$v' = V\left(1 - \frac{x}{l}\right) - 2\sum_0^\infty \frac{1}{n\pi} \cdot \sin\frac{n\pi x}{l} \cdot e^{\frac{-n^2\pi^2 qt}{rcl^2}} \quad \ldots \quad 7)$$

und die Stromintensität

$$i' = V\frac{q}{r}\left\{1+\frac{2}{l}\sum_{0}^{\infty}\cos\frac{n\pi x}{l}\cdot e^{\frac{-n^2\pi^2 qt}{rcl^2}}\right\} \quad \ldots\ldots \quad 8)$$

Die Stromintensität am Ende des Leiters ist (für $x = l$)

$$i'_l = V\frac{q}{r}\left\{1+\frac{2}{l}\sum_{0}^{\infty}(-1)^n\, e^{\frac{-n^2\pi^2 qt}{rcl^2}}\right\} \quad \ldots\ldots \quad 9)$$

Diese letztere Formel wird sich sehr annähernd an den überirdischen Telegraphenleitungen prüfen lassen, an denen die seitliche Ableitung sehr gering ist. (s. w. u.)

139 Findet zunächst keine Ableitung von den Seitenflächen des Drathes statt, so folgt aus Formel 7), dass unter sonst gleichen Umständen verschiedene Dräthe gleiche Ladungszustände erhalten, wenn jedesmal das Verhältniss $\frac{qt}{rcl^2}$ dasselbe ist. Die Zeit also, welche erforderlich ist, damit die Ladung an zwei Punkten der Dräthe, deren Abstände x von der Elektricitätsquelle ihrer Länge proportional sind (so dass $\sin\frac{n\pi x}{l}$ in beiden Fällen dasselbe bleibt), einen gegebenen Werth annimmt, „die absolute Ladungszeit", ist dem Leitungswiderstand r und dem Quadrat der Länge l^2 des Drathes, sowie seiner Capacität direct, seinem Querschnitt umgekehrt proportional. — Dasselbe gilt von der Zeit, während deren die betrachteten Punkte einen bestimmten Theil ihrer endlichen Ladung v'_0 annehmen, „von der relativen Ladungszeit".

Wird also z. B. ein submarines Telegraphenkabel von $m$facher Länge an Stelle eines anderen unter sonst gleichen Verhältnissen angewandt, so wird, abgesehen von anderen Umständen, an dem von der Elektricitätsquelle entfernten Ende desselben ein Strom von merkbarer Intensität erst nach der m^2fachen Zeit wie bei dem kürzeren Kabel auftreten.

Findet eine Ableitung an den Seitenflächen eines bestimmten Leiters statt, so folgt aus Formel 4), dass die absolute Ladungszeit gleichliegender Punkte grösser, die relative kleiner ist als ohne Ableitung. Ebenso ist im ersteren Fall die absolute Ladungszeit ähnlich liegender Punkte verschieden langer Leiter grösser, die relative Ladungszeit kleiner, als man aus der Proportionalität derselben mit dem Quadrat der Länge der Leiter folgern könnte.

Lässt man den Durchmesser des Drathes und seiner isolirenden Hülle in gleichem Verhältniss mit seiner Länge wachsen, so bleiben c und r ungeändert und q ändert sich in demselben Verhältniss wie l^2. Dann bleibt nach Formel 4) die Ladungszeit t des Drathes ungeändert.

Die Stromintensität an den einzelnen Stellen des Drathes erhält man aus den Gleichungen 5) und 8). Da vor der Verbindung mit der Säule kein Strom im Drath vorhanden ist, so wächst also die Intensität in dem-

selben zuerst an; sodann aber nimmt sie allmälig ab, indem in den Formeln der Werth e^{-t} mit wachsender Zeit t immer kleiner wird.

140 Zur genaueren Kenntniss des Verhaltens eines auf die betrachtete Weise sich ladenden Drathes oder Telegraphenkabels muss hiernach der Leitungswiderstand seines Drathes, die Capacität desselben und der Leitungswiderstand der isolirenden Umhüllung bekannt sein. Zur Bestimmung der ersten beiden Werthe genügen die §. 131 u. flgde. beschriebenen Methoden.

Zur Bestimmung des Leitungswiderstandes W der isolirenden Hülle verbindet man das eine Ende des Kabels mit dem einen Pol einer Säule von n (Daniell'schen) Elementen und lässt das andere Ende isolirt. Der zweite Pol der Säule wird zur Erde abgeleitet. Das Kabel wird sodann in einen mit der Erde verbundenen und mit Wasser gefüllten Behälter gebracht und daselbst einem bedeutenden Druck (bis zu 600 Pfd. auf den Quadratzoll, also etwa 40 Atmosphären) ausgesetzt, um alle Poren mit Wasser zu füllen. In den Schliessungskreis der Säule wird ausserdem ein empfindliches, zur Sinusbussole eingerichtetes Galvanometer oder eine Spiegelbussole mit langem Drath eingeschaltet. Ist W der Widerstand der isolirenden Hülle, gegen den die Widerstände der sonstigen Leitung, mit Ausnahme des Widerstandes w des Galvanometers verschwinden, ist die elektromotorische Kraft der Säule $n\,E$, so ist die Intensität

$$i = \frac{nE}{W + w}.$$

Sodann wird der Strom von nur einem Element durch das Galvanometer und einen Etalon von grossem Widerstand W_1 geleitet und durch Anbringung eines Brückendrathes von bekanntem Widerstand w_1 der Strom zwischen letzterem und dem Galvanometer getheilt. Die an demselben beobachtete Intensität ist dann

$$i_1 = \frac{E w_1}{W_1 w + W_1 w_1 + w w_1}.$$

Nach Elimination von E lässt sich aus beiden Gleichungen W berechnen[1]).

Nach Versuchen von Hooper und Jenkins[2]) würde ein Kautschuküberzug eines Kabels etwa nur $^{100}/_{135}$ der Leitungsfähigkeit eines Guttaperchaüberzuges besitzen. Dabei sinkt der Widerstand des ersteren mit der Erhöhung des Druckes für je eine Atmosphäre um etwa 0,0009, während der Widerstand der Guttaperchahülle dabei um 0,0041 zunimmt etwa auf das Dreifache bei 300 Atmosphären Druck). Bei Aufhebung des Druckes zeigt sich beim Kautschuk sofort eine Zunahme des Widerstandes bis über die frühere Grösse, zu der er aber bald wieder sinkt. Bei der Guttapercha nimmt er ab.

[1]) Werner und C. W. Siemens, Outlines of the principles etc. with the electrical conditions of submarine electric telegraph. Rep. British. Assoc. 1860. 3 Juli, Brix. Zeitschr. 1860*. — [2]) Hooper u. Jenkins, Report. British Assoc. 1865. 2 p. 184*; Siemens, Report. British Assoc. 1863. S. 688. Dingl. Journ. Bd. CXXI, S. 234. 1863*.

141 Wird das eine Ende des Leiters ($x = 0$) nur eine sehr kurze Zeit T mit der Elektricitätsquelle verbunden und während dieser Zeit durch eine der Längeneinheit mitgetheilte Elektricitätsmenge Q auf das Potential V gebracht, nachher aber zur Erde abgeleitet, so lässt sich bei Vernachlässigung der seitlichen Ableitung der Werth des Potentials V ebenfalls berechnen [1]). Wir denken uns den Leiter beiderseits unendlich lang und an beiden Enden mit der Erde verbunden. In der Mitte sei ihm an einem Punkt die Elektricitätsmenge $2Q$ ertheilt, dann wird der Abfluss nach beiden Seiten ebenso stattfinden, wie wenn der Drath in der Mitte getheilt wäre und ihm dort die Elektricitätsmenge Q zugeführt wäre, die nur nach einer Seite abflösse. Vernachlässigen wir die seitliche Ableitung ($\beta = 0$), so wird nach Fourier der Differentialgleichung

$$\lambda c \frac{\partial v}{\partial t} = \frac{\partial^2 v}{\partial x^2}$$

genügt durch den Werth

$$v_x = Q \frac{e^{-\lambda c \frac{x^2}{4t}}}{\sqrt{\pi t}}.$$

Denken wir uns einen zweiten, dem ersten Punkt sehr nahe in der Entfernung δ nach der negativen Seite hin liegenden Punkt des Drathes gleichzeitig mit dem ersten Punkt mit der Elektricitätsmenge $-2Q$ geladen, so wird das durch diese Ladung an der Stelle x erzeugte Potential sein:

$$v_{x+\delta} = - Q \frac{e^{-\lambda c \frac{(x+\delta)^2}{4t}}}{\sqrt{\pi t}}.$$

Die Gesammtwirkung beider Ladungen wird nach Entwickelung des letzteren Ausdruckes nach dem Taylor'schen Satze gleich

$$v = v_x - v_{x+\delta} = \frac{Q\delta}{2\sqrt{\pi t^3}} \sqrt{\lambda c} \,.\, x \,.\, e^{-\frac{\lambda c x^2}{4t}}.$$

Wählen wir die Länge δ so, dass in der Mitte derselben nach der unendlich kleinen Zeit T die Elektricitäten sich gerade aufheben, so entspricht obige Formel unserer Bedingung und es ist das Verhalten der Leitung dasselbe, wie wenn sie in dem ersten Punkt nur die kurze Zeit T mit der Elektricitätsquelle verbunden wäre. Die Stromintensität an jeder Stelle ist proportional $\frac{dv}{dx}$. Soll dieselbe ein Maximum sein, so muss die Zeit t hierfür

$$t = \frac{\lambda c x^2}{6}$$

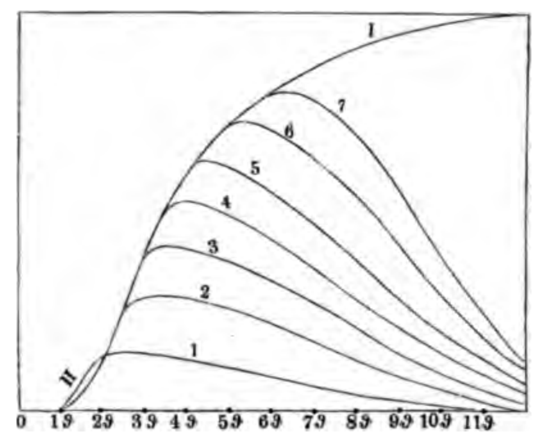
sein.

---

[1]) Thomson, Phil. Mag. T. XI, p. 146. 1856*. Vgl. auch Whitehouse, Athen 1856, S. 1094, 1247, 1371. Institut 1856, S. 415. Fortschritte der Physik 1856, S. 503*. Thomson, Athen 1856, S. 1219. Fortschritte 1856, S. 503*.

Die Curven (Fig. 78) stellen den nach den vorherigen Angaben berechneten Zustand eines Kabels dar. Die Abscissen bezeichnen die Zeiten,

Fig. 78.



die Ordinaten die Stromintensitäten am Ende des Kabels. Fig. I entspricht der dauernden Verbindung des einen Endes des Kabels mit der Batterie. Erst nach einer bestimmten Zeit ϑ ist der Strom bemerklich und dann erreicht er nach $4\,\vartheta$ die Hälfte, nach $10\,\vartheta$ fast seine ganze Intensität. Die Curve II (durch Differentiation aus Curve I erhalten) bestimmt die Schnelligkeit des Anwachsens des Stromes. Die Curven 1—7 stellen ebenso die Intensität an einem Ende des Kabels dar, wenn sein anderes Ende die kurzen Zeiten ϑ, $2\,\vartheta$, $3\,\vartheta$ u. s. f. mit einer Batterie verbunden und dann zur Erde abgeleitet wird.

Sind mehrere Dräthe parallel neben einander ausgespannt, und wird das Ende des einen mit dem einen Pol der Säule verbunden, so wird durch die an der Oberfläche jenes Drathes sich bildende statische Ladung vermittelst Influenz auch eine elektrische Vertheilung auf den Oberflächen der benachbarten Dräthe hervorgerufen; zugleich entsteht dann ein inducirter Strom in denselben. Dergleichen Beobachtungen sind z. B. an den mit mehrfachen parallelen, durch Guttapercha von einander getrennten Kupferdräthen versehenen Telegraphenkabeln gemacht worden. Eine Berechnung über diese, experimentell noch wenig verfolgten Erscheinungen ist von Thomson angestellt worden [1]).

Ist ein Drath an beiden Enden mit den Polen einer Säule verbunden, und erhält er dadurch an denselben das Potential $\mp V_0$, so kann man ihn stets in seiner Mitte abgeleitet denken, so dass daselbst das Potential Null ist. Beide Hälften verhalten sich dann wie zwei gesonderte Dräthe [2]).

[1]) Thomson, Phil. Mag. [4] T. XIII, p. 135. 1857*. — [2]) Auf der Ladung der Oberfläche, welche die in den Leitern entstehenden Ströme um so mehr verzögert, je

142 Die vorstehend entwickelten Gesetze werden gültig sein, wenn die Bewegung der Elektricitäten in den Leitern sehr langsam erfolgt, und die Inductionswirkungen durch die Aenderungen der Stromintensität in ihren einzelnen Theilen auf die anderen Theile derselben vernachlässigt werden können. Für diesen Fall lassen sich die Gesetze auch experimentell prüfen. Dies ist von Gaugain[1]) in einer Versuchsreihe geschehen, bei der zunächst auch die Abgabe der freien Elektricitäten von der Oberfläche der Leiter an die Umgebung klein war.

Zwei 10^{ctm} lange halbcylindrische Rinnen von Schellack, deren Durchmesser resp. 10 oder 20^{mm} betrug, waren auf ihren Endflächen mit Stanniol belegt und mit Olivenöl oder einem Gemenge von Olivenöl und Nelkenöl gefüllt. Die eine Endfläche wurde mit einem grösseren, mit Elektricität geladenen Goldblattelektroskop, dem Ladungselektroskop, dessen Goldblättchen um 20^0 divergirten, die andere mit der Erde verbunden. Durch Beobachtung der Goldblättchen wurden die Zeiten (71,3 und 21 Secunden) bestimmt, während deren dieselben um je 3^0 zusammenfielen. Diese Zeiten entsprechen den Leitungswiderständen der Oele. Nun wurden die Oelsäulen einerseits wiederum mit dem geladenen Elektroskop, andererseits mit einem zweiten kleineren Elektroskop, dem Entladungselektroskop, verbunden, in welchem sich neben dem einen Goldblättchen eine zur Erde abgeleitete Metallkugel befand, und die Zeiten bestimmt, bis das Goldblättchen an letztere anschlug, und sich so das Elektroskop entlud. Bei den beiden Oelen verhielten sich diese Zeiten wie 89 : 25,6 Secunden, welche nahezu den Leitungswiderständen derselben proportional sind (71,3 : 21 = 89 : 26,2). Die Zeit der Fortpflanzung ist also unter sonst gleichen Umständen den Widerständen der Oele proportional.

Hat ein Leiter bei gleichem Querschnitt und Leitungsvermögen die $l$fache Länge, wie ein anderer, und ist auf beiden die freie Elektricität in gleichem Verhältniss vertheilt, so ist an correspondirenden Punkten des ersten Leiters die Potentialdifferenz auf der Längeneinheit nur $\frac{1}{l}$ von der auf dem zweiten Leiter. Die Zeit, in welcher eine bestimmte Elektricitätsmenge diese Längeneinheit zurücklegt, ist also in dem längeren

grösser die zu ihrer Bildung erforderliche Elektricitätsmenge ist, also je grösser die Oberfläche selbst ist, beruht es wohl auch, dass wenn man z. B. den Entladungsstrom einer Leydener Batterie durch einen $0,1^{mm}$ dicken Eisendrath und ein 2^m langes, $6^{ctm.}$ breites Stanniolblatt neben einander fliessen lässt, ersterer sich viel stärker erwärmt, wenn das Stanniolblatt der Länge nach zusammengefaltet wird. Ebenso wirkt das Stanniolblatt, wenn es direct in die unverzweigte Leitung neben dem Drath eingeschaltet und dann zusammengelegt wird. Statt des Stanniolblattes kann man auch ein System von 60 neben einander liegenden und mit ihren Enden verlötheten Dräthen von 2^m Länge und $0,25^{mm}$ Durchmesser verwenden, welche zuerst getrennt neben einander liegen, dann aber zusammengeschnürt oder gewunden werden. Auf die Intensität eines constanten Stromes hat selbstverständlich die Oberfläche der Leiter keinen Einfluss, vgl. Guillemin, Compt. Rend. T. LXII, p. 1083. 1866*; Pogg. Ann. Bd. CXXVIII, S. 173*.

[1]) Gaugain, Ann. de Chim. et de Phys. T. LX, p. 326. 1860*.

Leiter die $l$fache. Da nun aber zur Ladung ähnlich liegender Stücke der beiden Leiter Elektricitätsmengen erforderlich sind, die der Länge der Leiter proportional sind, so wird die Zeit, in der die Ladung eines Elementes des längeren Leiters um ebenso viel sich ändert, wie die des kürzeren, die l^2fache sein, wie dies auch aus der Formel des §. 138 hervorgeht. — Dieses Resultat hat Gaugain geprüft, indem er sein grosses, stets gleich stark geladenes Ladungselektroskop durch den einen oder den anderen von zwei gleichen Baumwollfäden von 1,65^{m} Länge und dann durch beide Fäden hintereinander zur Erde ableitete, oder nur mit den isolirten Enden derselben verband und nun Entladungselektroskope mit correspondirenden Punkten der Fäden in beiden Fällen verband. Bei Anwendung beider Fäden muss das Entladungselektroskop die doppelte Capacität haben, wie bei einem, damit die geladenen Oberflächen in beiden Fällen ähnlich seien. Man kann prüfen, ob dieses Verhältniss erreicht ist, indem man das grössere Elektroskop mittelst zweier gleicher und paralleler Fäden, das kleinere nur mittelst eines derselben mit dem anderen Elektroskop verbindet. Die Zahl der Entladungen muss in beiden Fällen in gleichen Zeiten dieselbe sein. — Die Zeiten, in denen sich die Entladungselektroskope entluden, betrugen 25,5 und 98,6 Secunden, verhielten sich also nahezu wie 1 : 4, d. h. wie die Quadrate der Länge der Fäden.

143 Es wurde ferner aus einem Seidenbande ein kleiner cylindrischer Schlauch von 15 bis 16^{mm} Querschnitt und 40^{mm} Länge geformt, derselbe einerseits mit dem Entladungselektroskop, andererseits mit dem Ladungselektroskop verbunden, und einmal die Zeit t_1 bis zur ersten Entladung, und sodann auch die Zeit t zwischen zwei Entladungen des Entladungselektroskopes bestimmt, nachdem die Elektricitätsströmung constant geworden war. Letztere Bestimmung gab das Leitungsvermögen, erstere die Ladungszeit an.

Wurden nun noch drei ähnliche Schläuche in den ersten eingeschoben, so dass also die Oberfläche constant blieb, und wiederum dieselben Bestimmungen gemacht, so ergab sich die Ladungszeit bei diesem wie bei dem früheren Versuche nahezu umgekehrt proportional dem Leitungsvermögen, d. i. in diesem Falle auch dem Querschnitte der Masse. Bei beiden Versuchen fand sich z. B. $t_1 = 283$ und 59 Secunden, $t = 143$ und 29 Secunden; beide Werthe sollten einander proportional sein, es ist aber $29 : 143 = 59 : 290$.

144 Wird die Oberfläche des Leiters geändert, so häuft sich auf ihr eine andere Elektricitätsmenge an, der Ladungscoefficient (die Capacität) wird ein anderer; unter sonst gleichen Umständen ändert sich also proportional demselben die Ladungszeit. Um dies zu prüfen, wurde das Entladungselektroskop durch vier dicht neben einander oder in einem Abstand von 6^{ctm} parallel aufgespannte Baumwollfäden mit dem Ladungselektro-

skop verbunden und einmal die Zeit *t* bis zur ersten Entladung des Entladungselektroskops bestimmt; sodann nach Lösung der Fäden von dem Ladungselektroskop die Zahl *n* der Entladungen des Entladungselektroskopes bis zur völligen Entladung der Fäden. Die Zeit *t* gab wiederum die Ladungszeit, die Zahl *n* die auf den Fäden angehäufte Elektricitätsmenge oder ihren Ladungscoefficienten. Die in beiden Fällen angewandten Entladungselektroskope müssen Capacitäten haben, die sich wie die Ladungscoefficienten verhalten, damit die elektrische Vertheilung in gleichem Verhältniss vor sich geht. Ist diese Bedingung erfüllt, so muss bei Verbindung derselben mit dem Ladungselektroskop nach Herstellung des dauernden Zustandes die Zahl der Entladungen in einer gewissen Zeit in beiden Fällen gleich sein. Nach Abzug des Einflusses der elektrischen Ladung des Metallstabes, an den die Enden der parallelen Fäden geknüpft waren, erhielt man die Zahlen *n* in beiden Fällen gleich 18,5 und 9,3, die Zeiten *t* gleich 21,8 und 11, so dass also die Ladungszeiten oder Capacitäten den Ladungscoefficienten proportional sind.

Es ist leicht ersichtlich, dass die bisher geprüften Gesetze gleichmässig für die absolute und relative Ladungszeit (vgl. §. 139) gelten.

145 Wird die elektrische Spannung der Elektricitätsquelle geändert, so muss die relative Ladungszeit von derselben unabhängig sein. Das grössere Ladungselektroskop wurde mit einem kleineren Elektroskop durch einen 70^{ctm} langen Baumwollfaden und letzteres durch einen gleichen Faden mit der Erde verbunden. Sodann wurden die Ausschläge *a* und *b* des kleinen Elektroskopes nach längerer Zeit bestimmt, während die Goldblättchen des ersteren constant auf den Ausschlägen 25^0 oder 15^0 erhalten wurden. Nun wurde der Faden vom grossen Elektroskop losgelöst, die völlige Entladung des Fadens abgewartet, das Elektroskop auf 15^0 oder 25^0 Ausschlag geladen und in diesem Zustand erhalten, der Faden wieder mit dem Elektroskop verbunden und in beiden Fällen die Zeit gemessen, bis das kleine Elektroskop resp. die Ladungen *a* oder *b* zeigte. Diese Zeiten waren entsprechend dem oben angeführten Satze einander gleich (36 und 35 Secunden).

Bei allen Versuchen war der Einfluss der Luft so ziemlich vermieden, indem nur geringe Spannungen der Elektricität angewandt und grosse Reservoire von Elektricität (ein Condensator) mit dem geladenen Elektroskop verbunden wurden. Die letzten Versuche sind indess auch dann noch gültig, wenn dies nicht der Fall ist, da die Verluste an Elektricität in der Luft ebenfalls den Spannungen proportional sind.

146 Auch bei seitlicher Ableitung hat Gaugain[1]) die Ohm'sche Formel zu bestätigen versucht. Nach Formel 2, §. 137 berechnet sich in diesem Falle das Potential, oder, wenn der Leiter sehr dünn ist, die freie Span-

---

[1]) Gaugain, Ann. de Chim. et de Phys. T. LXIII, p. 213. 1861*.

nung in der Mitte eines einerseits mit einer Elektricitätsquelle, einem geladenen Elektroskop, andererseits mit der Erde verbundenen Drathes von der Länge l nach Herstellung des constanten Zustandes

$$v_0 = V\left(e^{\frac{l\beta}{2}} + e^{-\frac{l\beta}{2}}\right)^{-1}.$$

Es wurden nun zwei sehr schlecht leitende Seidenschnüre von 4 und 8^m Länge isolirt ausgespannt, dieselben nach einander einerseits mit einem Elektroskop, dessen Ladung dem Werth 52 entsprach, andererseits mit der Erde verbunden. Erst in einer halben Stunde hatte der längere Faden einen constanten Zustand angenommen.

Bei der kürzeren Schnur ergab sich die Spannung an einem mit dem Halbirungspunkt der Schnur verbundenen Elektroskop $v_0 = 18,7$. Wurde nach der angegebenen Formel hieraus der Werth β und danach die Spannung in der Mitte der längeren Schnur berechnet, so ergab sich dieselbe gleich 9,08, während durch directe Beobachtung der Werth 9 gefunden wurde.

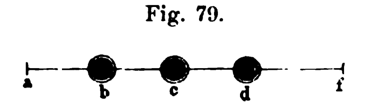
Zur Bestätigung des Einflusses der Ableitungen auf die Ladungszeit hat Gaugain einmal ein geladenes Elektroskop durch einen Baumwollfaden mit der Erde verbunden und die dauernde Ladung a eines zweiten Elektroskopes bei längerer Verbindung mit der Mitte des Fadens bestimmt, das letztere Elektroskop vom Faden losgetrennt und seine Ladung durch Berührung mit einer isolirten Metallplatte auf den Werth $b = \frac{1}{n}\, a$ reducirt. Das Elektroskop wurde entladen, wieder an die Mitte des Fadens gebracht und die Zeit t bis zur Ladung b desselben bestimmt. Dieselben Versuche wurden angestellt, während der Baumwollfaden an aequidistanten Punkten durch Fäden gleiche Ableitungen zur Erde erhalten hatte. Im letzteren Fall war die Zeit t kürzer als im ersteren. — Wurden in gleicher Weise die relativen Ladungszeiten t von zwei 4^m langen Seidenschnüren im Mittel zu $4^{min.}$, $51^{sec.}$ bestimmt, dieselben dann zu einem 8^m langen Faden verbunden, so ergab sich wiederum die relative Ladungszeit in seiner Mitte gleich $12^{min.}$, $26^{sec.}$. Sie ist also kleiner als 4mal so gross wie bei dem ersten Faden, wie sie es ohne Gegenwart der Ableitungen hätte sein müssen. Die zu diesen Bestimmungen erforderlichen Elektroskope hatten die Capacitäten 1 und 2. Die Schnüre leiten so schlecht, dass sie während der Herstellung des constanten Zustandes viel Elektricität an die Luft abgeben. Die entsprechenden Resultate zeigten sich auch, als willkürliche Ableitungen durch seitliche Fäden von dem untersuchten Faden zur Erde geführt wurden.

147 Neben der einfachen Ladung bei Verbindung mit der Säule treten bei der Ladung besserer Leiter, z. B. von Telegraphendräthen, stets noch Inductionswirkungen ihrer Theile aufeinander auf, namentlich wenn

sie zusammengerollt sind, (vergl. das Cap. „Induction“, alternirende Ströme u. s. w.), und deshalb werden auch die Erscheinungen an denselben sich weniger einfach gestalten, als in den §. 137 bis 146 betrachteten Fällen. Ausserdem sind bei kürzeren Dräthen die Ladungszeiten zu kurz, um beobachtet werden zu können, bei längeren Dräthen die Ableitungen an der Oberfläche zu unregelmässig, um genauere Versuche zu gestatten. Indess zeigen sich doch die allgemeineren, mehr qualitativen Verhältnisse der Ladung sehr deutlich an ihnen, namentlich bei unterirdischen oder submarinen Telegraphenkabeln, bei denen die zu der Ladung erforderlichen Elektricitätsmengen sehr bedeutend sind. Wird ein solcher Drath an einem Ende abwechselnd mit dem einen Pol einer Säule verbunden, deren anderer Pol zur Erde abgeleitet ist, und von der Säule losgelöst und dafür mit der Hand berührt, so erhält man lebhafte Funken, welche sich auch bei wiederholtem Berühren aus dem Drath ziehen lassen, indem die in den entfernteren Theilen des Drathes angehäuften Elektricitäten nur langsam der Berührungsstelle zuströmen und auf der anderen Seite in die Erde entweichen. An einem 100 engl. Meilen langen, $^1/_{16}$ Zoll dicken und mit einem etwa $^4/_{16}$ Zoll dicken Ueberzug von Guttapercha versehenen Drath, der in Wasser gelegt wurde, und dessen Oberfläche 8300 Quadratfuss betrug, während die äussere mit Wasser umgebene Oberfläche der Guttapercha etwa 30000 Quadratfuss betrug, zeigte sich noch 10 — 20 Minuten nach der Lostrennung von der Batterie eine Ladung.

An dem mit dem Pol der Säule verbundenen Ende des Drathes wird sich die Ladung desselben durch den in ihm fliessenden Strom zuerst herstellen. Ist sie daselbst zum Theil gebildet, so strömt die Elektricität durch den Drath weiter und ladet auch die ferneren Theile desselben. Werden daher in den Telegraphendrath, *abcdf*, Fig. 79, der bei *f* mit der Erde verbunden ist, drei Galvanometer *b*, *c*, *d*, eingefügt, und derselbe nun bei *a* dauernd mit dem Pol der Säule verbunden, während der andere Pol derselben zur Erde abgeleitet bleibt, so schlägt die Nadel des Galvanometers *b* zuerst, die Nadel von *c* später, endlich nach 2 — 3 Secunden die von *d* aus, und erst allmählich nehmen die Nadeln eine constante Stellung ein. Wird nun die Säule bei *a* entfernt, so kehren nach einander die Nadeln von *b*, *c* und *d* in ihre Ruhelage zurück. Berührt man den Pol der Säule nur momentan mit dem Ende *a* des Drathes, so weicht die Nadel *b* zuerst aus und kehrt zur Ruhelage zurück; sodann geschieht dasselbe mit der Nadel in *c* und endlich mit der in *d*, so dass gewissermaassen eine elektrische Welle durch den Drath von *a* nach *f* geht. — Verbindet man das Ende *a* nur momentan mit dem Pol der Säule und gleich darauf mit der Erde, so schlägt die Nadel in *b* zuerst nach der einen Seite, sodann durch den Rückstrom der Elektricität nach der entgegengesetzten Seite aus. — Diese

Fig. 79.



letzteren Beobachtungen hat Faraday[1]) an der etwa 1500 engl. Meilen langen, unterirdischen Drathleitung der Telegraphenlinie von London nach Manchester angestellt. Der Drath ging mehrere Male hin und her, so dass die drei Galvanometer b, c und d sich alle mit dem Experimentator in einem Zimmer befanden.

An einem in der Luft ausgespannten Drath zeigen sich die Erscheinungen viel weniger deutlich, da hier die auf der Oberfläche des Drathes angehäuften Elektricitätsmengen viel kleiner sind.

Schaltet man statt der Galvanometer an den verschiedenen Stellen des Telegraphendrathes Elektromagnete ein, welche durch Anziehung ihres Ankers Eisendräthe gegen einen mit Cyankaliumlösung getränkten und durch ein Uhrwerk fortgezogenen Papierstreifen drücken (die Zeichenempfänger des Bain'schen Drucktelegraphen), so verzeichnen die an verschiedenen Stellen anfangenden, auf dem Papier gezogenen blauen Linien gleichfalls den Gang der „elektrischen Welle" im Telegraphendrath[2]). Mochten nun 31 oder 500 Elemente zur stromerregenden Säule verbunden sein, die Elektromagnete, welche von den der Säule ferneren Theilen des Drathes erregt wurden, begannen doch gleich viel später, als die der Säule zunächst stehenden, ihren Strich auf dem Papier zu zeichnen.

Auch Wheatstone[3]) hat ähnliche Versuche angestellt, bei denen er namentlich den seitlichen Elektricitätsverlust eines isolirten und einerseits mit dem einen Pol einer Säule verbundenen Telegraphenkabels von 660 engl. Meilen Länge bestimmte. In der Mitte und an den Enden des Kabels waren Galvanometer eingefügt. Wurde der zweite Pol der Säule isolirt erhalten, so konnte sich das Kabel nicht laden; war derselbe abgeleitet, so lud es sich, und die Galvanometer zeigten bald eine constante Ablenkung, indem die in das Kabel eintretenden Elektricitäten sich von seiner Oberfläche aus zerstreuten und nun durch neu hinzuströmende Mengen ersetzt werden mussten. Da die auf diese Weise zerstreuten Mengen der Länge des Kabels nahezu direct entsprechen, so nimmt die Ablenkung A' der Nadel des dem Pol der Säule zunächst liegenden Galvanometers, d. h. die Intensität des Stromes daselbst nahezu der Länge des Kabels proportional zu. Wurden Theile des Kabels von 110 bis 330 und 660 Meilen Länge verwendet, so war $A = 6{,}5$, 18 und 31^0. — Da ferner zu den von der Säule entfernteren Enden immer kleinere Elektricitätsmengen hin gelangen, so nehmen die Ablenkungen der Galvanometernadeln von dem Pol der Säule an bis zum entfernteren Ende des Kabels allmählich ab. Dieselben betrugen in Abständen von 110, 330, 550, 660 engl. Meilen $33^1/_2$, 31, 15, $12^1/_2$ und 0^0. — Der Ausschlag des Galvanometers scheint hiebei derselbe zu sein, wenn vom Galvanometer aus nach der der Säule abge- **148**

1) Faraday, Proceedings. Jan. 1854; Phil. Mag. [4] Vol. VII, p. 197; Pogg. Ann. Bd. XCII, S. 152. 1854*. — 2) Faraday und Latimer Clark, Phil. Mag. [4] Vol. IX, p. 162. 1855*; Pogg. Ann. Bd. XCVI, S. 488*. — 3) Wheatstone, Phil. Mag. [4] Vol. X, p. 58. 1855*; Pogg. Ann. Bd. XCVI, S. 164*.

wandten Seite hin sich gleiche Drathlängen l befinden, gleichviel ob zwischen der Säule und dem Galvanometer längere oder kürzere Drathstrecken eingeschaltet sind. Dieses Resultat würde sich auch aus den beiden ersten Sätzen unmittelbar ergeben, denn bezeichnet L die Länge des Kabels, A die Ablenkung des Galvanometers an der Säule, a die des um $L - l$ von der Säule entfernten Galvanometers, so ist 1) $A = const. L$, und 2) $a : A = l : L$, also $a = \frac{A l}{L} = const. l$. — Da endlich der Elektricitätsverlust an der Oberfläche des Kabels der freien, daselbst angehäuften Elektricität proportional ist, so muss auch die Intensität des Stromes in dem der Batterie zunächstliegenden Galvanometer der elektromotorischen Kraft derselben proportional sein. [Bei Anwendung von 1 — 6 hinter einander geschlossenen Kemp-Wheatstone'schen Elementen (s. w. u.) stieg der Ausschlag des Galvanometers von 6 — 36°.]

Wird das durch die Batterie geladene isolirte Kabel von derselben losgelöst und an dem einen Ende mit der Erde verbunden, so schlägt die Nadel des diesem Ende zunächstliegenden Galvanometers zuerst am stärksten aus, indem dort die Elektricität zuerst abfliesst, dann folgen die Nadeln der entfernteren Galvanometer. — Verbindet man beide Enden des Kabels mit den beiden Polen der Säule, theilt das Kabel in der Mitte und stellt sogleich die Verbindung daselbst wieder her, so schlägt die Nadel des dort befindlichen Galvanometers zuerst aus, später folgen die Nadeln der an den Polen der Batterie befindlichen Galvanometer. Oeffnet man aber die Verbindung des Kabels mit der Säule an dem einen Pol, und stellt dann die Verbindung wieder her, so schlagen die Nadeln der Galvanometer an den Polen zuerst, dann die Nadel des in der Mitte des Kabels befindlichen Galvanometers aus.

Dieser Versuch unterscheidet sich auf eine sehr bemerkenswerthe Weise von dem Versuch von Faraday, bei welchem bei der Verbindung eines zur Erde abgeleiteten Drathes mit dem einen Pol einer andererseits gleichfalls mit der Erde verbundenen Säule der Strom allmählich von jenem Pol durch den ganzen Drath sich zur Erde fortpflanzte. Würde hier die Erde nur als ein Leiter dienen, so würde sich im Gegentheil die Strömung von beiden Polen der Säule, sei es direct, sei es durch die Erde gleichzeitig allmählich bis zur Mitte des Drathes ausgebreitet haben. — Wir werden also die Erde hier nicht wie einen gewöhnlichen Leiter zu betrachten haben, sondern wie einen grossen Behälter, in welchen die von den Polen der Säule kommenden Elektricitäten auf den ihnen dargebotenen Wegen allmählich abfliessen [1]).

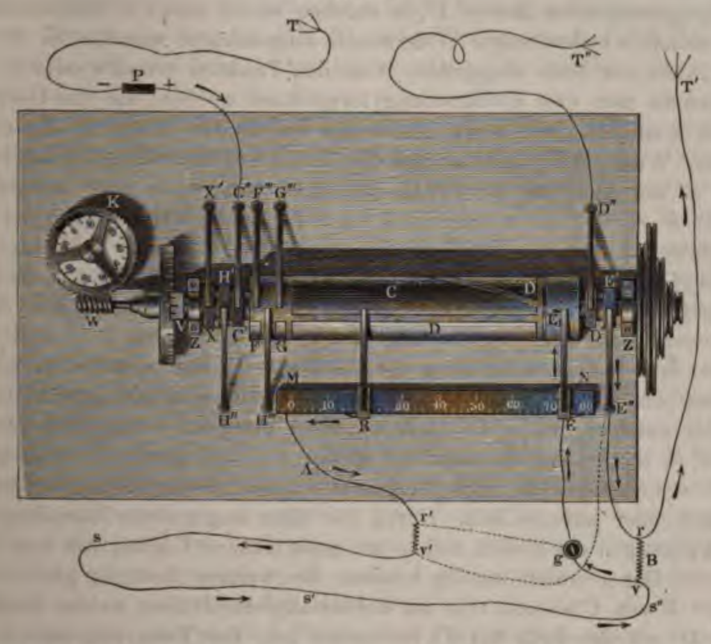
149 Ganz ähnliche Versuche, wie die erwähnten, hat Guillemin [2]) an überirdischen Telegraphendräthen angestellt, und dabei zugleich Messungen über die Zeitdauer ihres variablen Ladungszustandes gemacht.

---

[1]) Vergl. auch Riess, Pogg. Ann. Bd. LXXX, S. 223. 1850*. — [2]) Guillemin, Ann. de Chim. et de Phys. T. LX, p. 385. 1860*.

Ein 180mm langer und 100mm im Umfang haltender Cylinder von Buchsbaumholz (Fig 80), drehte sich vermittelst eines Schnurlaufes und

Fig. 80.



eines durch die Hand getriebenen und mit Windflügeln versehenen Schwungrades um eine stählerne Axe. Die Zahl seiner Umdrehungen konnte durch ein an letzterer angebrachtes Zählerwerk W und K abgelesen werden. Auf dem Cylinder war eine dreieckige und eine trapezförmige Kupferplatte C und D befestigt, welche metallisch mit zwei auf die Stahlaxe aufgesetzten Rädern C^1 und D^1 communicirten, gegen deren metallische Peripherien die Federn C^2 und D^2 schleiften. Die die Hypotenuse von C bildende Kante war stufenförmig in 70 Absätzen ausgeschnitten. Vor dem Cylinder lag ein getheilter Metallstab MN, auf dem sich zwei Federn R und E von Stahl verschieben liessen, deren erstere mit dem Stab direct metallisch verbunden war, während die zweite von ihm isolirt war. Letztere traf bei der Drehung des Cylinders einen schmalen dreieckigen Kupferstreif E_1, der in denselben eingelegt war. Ausserdem schleifte eine Feder E^2 auf einem ebenfalls isolirt auf die Stahlaxe aufgesetzten Metallrade E^1, welches mit E_1 leitend verbunden war. Fernere Metalleinlagen des Cylinders F, G, H communicirten bei seiner Drehung bei einigen Versuchen mit den Federn $F^3\, G^3\, H^3$.

Die Federn waren alle von Stahl und wurden gegen die Räder und den Buchsbaumcylinder durch Spiralfedern gedrückt, welche ein kleines Polster von Hirschleder trugen, um so die Schwingungen derselben zu dämpfen.

Bei den meisten Versuchen war der eine Pol einer Säule P mit der Erde T, der andere mit Feder C^2 verbunden. Von dieser ging der Strom zur Platte C und durch Feder R und Stab MN zu dem einen Ende eines Telegraphendrathes $Ass^1s^2T^1$, in welchen bei rv und r^1v^1 Eisendräthe B von ziemlich bedeutendem Widerstande eingeschaltet waren. Bei T^1 war der Drath zur Erde abgeleitet. Von den' Punkten r und v oder r^1 und v^1 konnte nun eine Zweigleitung fortgeführt werden, die das Galvanometer g enthielt, und deren Enden mit den Federn E und E^2 communicirten. Wird der Cylinder so gedreht, dass seine obere Seite in der Figur sich in der Richtung des Pfeiles bei EE_1 bewegt, so wird, sobald die Feder R an der einen oder anderen Stelle auf die Hypotenuse der Metallplatte C auftritt, die Säule P durch C^2C^1CR und NM mit dem Ende A des Telegraphendrathes verbunden. Eine bestimmte aus der Drehungsgeschwindigkeit des Cylinders zu berechnende Zeit nach dieser Schliessung, je nach der Stellung der Feder R auf dem Maassstab MN früher oder später, wird dann die das Galvanometer enthaltende Nebenleitung durch $vgEE_1E^1E^2r$ gleichfalls geschlossen, und gleich darauf wieder geöffnet, indem Feder E von dem unter ihr befindlichen Metallstreif E_1 abgleitet. Je nachdem E auf der breiteren oder schmaleren Seite des Streifens E_1 schleift, dauert die Schliessung der Nebenleitung längere oder kürzere Zeit. Durch die oben angegebene Dämpfung der Schwingungen der Federn soll so ein ganz sicherer Contact von nur $^1/_{5000}$ Secunde Dauer erzielt werden können. Bei weiterer Drehung gleitet auch Feder R von C ab und tritt auf die Metallplatte D über, welche durch D^1 und D^2 mit der Erde bei T^2 verbunden ist. Der Telegraphendrath entledigt sich jetzt seiner Ladung gleichzeitig auf den Wegen $MRDD^1D^2T^2$ und BrT^1. Da bei sehr langen Dräthen die Entladung durch beide Enden in der Zeit des Schleifens der Feder R auf D nicht vollständig erfolgen würde, werden bei ihnen noch zwei mittlere Punkte mit den Federn F^3 und G^3 verbunden, welche bei der Drehung auf die Metallplatten F und G treten und durch diese mit D^1 und der Erde verbunden sind. Bei weiterer Drehung ladet sich der Telegraphendrath von Neuem u. s. f., so dass das Galvanometer in der Nebenschliessung einen constanten Strom angiebt. — Aus den Versuchen folgt:

Ist die Nebenschliessung an dem von der Säule entfernten Ende des Telegraphendrathes angebracht, so nimmt daselbst die Intensität des Stromes allmählich bis zu einem Maximum zu. So ergab sich z. B. das Ansteigen der Intensität i in den Zeiten t (in 10000tel Secunden) nach hergestellter Schliessung am Ende eines 530 Kilometer langen, 4^{mm} dicken, in der Luft ausgespannten Telegraphendrathes von Eisen (Linie: Nancy, Strassburg, Mülhausen, Vesoul, Nancy):

t	19	29	55	90	150	190	220	260	∞
i	0,5	2	10	17	18,5	18,5	19	19,5	19,5

In etwa 0,024 Secunden hatte also der Drath in allen Theilen einen constanten Zustand angenommen. Derselbe dauernde Zustand wurde

ausserdem beobachtet, indem der Drath unveränderlich mit der Säule verbunden blieb, und nun die Nebenschliessung zeitweise geschlossen wurde. Dieselben Resultate ergaben sich, als der Drath direct bei T^1 mit der Erde verbunden war, und von einem Punkt desselben durch das Galvanometer G und die Leitung EE_1E^1 und E^2 in gewissen Zeiten eine zweite Verbindung zur Erde hergestellt wurde. — Es wurde auch der Telegraphendrath an demselben Punkt unterbrochen, und nun wurden die beiden Enden daselbst mit zwei auf einem besonderen (nicht gezeichneten) Ring J schleifenden Federn verbunden, welcher an einer Stelle unterbrochen war. Die Verbindung der Säule durch den ganzen Drath bis zur Erde war hergestellt, so lange die Federn auf J schleiften. Traten sie aber auf die Unterbrechungsstelle über, so war dieselbe gehemmt. Dafür trat dann eine andere Feder H^3 auf eine Metallplatte I über und schaltete an der Unterbrechungsstelle momentan ein Galvanometer in den Drath selbst ein. Die Versuche ergaben dasselbe Resultat wie oben.

Ist die Nebenschliessung dagegen dicht an der Säule angebracht, so erreicht die Stromintensität zuerst ein Maximum und nimmt allmählich bis zu einem permanent andauernden Minimum ab. Fügt man also daselbst eine Drathspirale in den Leitungsdrath ein, welche von einer Inductionsspirale umgeben ist, die durch einen Eisendrath von grossem Widerstand geschlossen ist, und verbindet die Enden der Spirale zu verschiedenen Zeiten nach der Verbindung der Säule mit dem Telegraphendrath mit einem Galvanometer, so ist der in dem Galvanometer erhaltene Inductionsstrom in der ersten Zeit nach der Verbindung mit der Säule dem von derselben ausgehenden Strom entgegengerichtet, später demselben gleichgerichtet. Dasselbe Verhalten tritt auch, nur zu anderen Zeiten hervor, wenn man die Drathspirale an anderen Stellen des Telegraphendrathes einfügt, also z. B. sie einerseits mit letzterem und andererseits erst durch einen langen Eisendrath mit der Säule verbindet, oder auf der entgegengesetzten Seite den Telegraphendrath durch die Spirale zur Erde ableitet [1]).

Beim Loslösen der Verbindung des Telegraphendrathes mit der Säule ist beim Verschwinden der Ladung der in der Inductionsspirale erzeugte Strom immer dem durch die Säule erzeugten Strom gleichgerichtet; es müsste denn sein, dass man das zuerst mit der Säule verbundene Ende des Telegraphendrathes nachher zur Erde ableitet, wo er die entgegengesetzte Richtung hat.

Diese Resultate ergeben sich ohne Weiteres, wenn man beachtet, dass der Abfall der freien Elektricitäten in den ersten Momenten sich nur über die dicht an der Säule befindlichen Theile des Drathes erstreckt, dort also sehr gross ist, und so die durch die Querschnitte des Drathes bewegte Elektricitätsmenge gleichfalls bedeutend ist. Allmählich breitet sich die freie Elektricität über den ganzen Drath aus, es tritt ein zunehmender

---

1) Guillemin, Compt. rend. T. LI, p. 142. 1860*.

Strom auch an seinem von der Säule entfernten Ende auf, während der Abfall der freien Elektricitäten an der Säule selbst immer kleiner, die Stromintensität daselbst immer geringer wird. Die Dauer der Veränderungen des elektrischen Zustandes des Drathes ist aber selbstverständlich an allen Stellen dieselbe.

Bei verschieden langen Drähten von 280, 380, 570 und 1004 Kilometern Länge betrug bei diesen Versuchen die merkbare Dauer des variablen Zustandes 0,0045, 0,010, 0,0180, 0,0280 Secunden, welche Zahlen sich wie die Quadrate jener Längen verhalten sollten. Sie nehmen aber langsamer zu; eine Abweichung, die durch die nicht berücksichtigte ungleiche Dicke der Drähte (3 bis 4^{mm}), und die ungenaue Abmessung der Länge der Drähte, die Ableitung an ihrer Oberfläche und die Inductionserscheinungen bedingt ist.

Verbindet man die Enden T und T^1 des Drathes Fig. 80, statt mit der Erde, direct durch einen Drath, so nimmt jetzt die Stromintensität in einer Nebenschliessung an der Stelle rv ab; der Strom erreicht einen constanten Zustand daselbst in derselben Zeit, wie in einer, der Säule zunächst im Drathe bei $r'v'$ angebrachten Nebenschliessung, während das Ende T^1 zur Erde abgeleitet ist. Es strömt also jetzt von beiden Polen der Säule gleichzeitig die Elektricität in den Drath durch die Enden A und B. Dies findet beim Einsenken von T und T^1 in die Erde nicht mehr statt; im Gegentheil fliessen von beiden Polen nur die Elektricitäten zu ihr ab, und die Erde dient so wiederum als ein Behälter, welcher diese Elektricitäten aufnimmt, ohne als wirklicher Leiter zwischen den von der Säule kommenden, in sie eingesenkten Elektroden zu wirken. Dies geschieht schon, wenn der Abstand der Ableitungsstellen in der Erde nur etwa 5 bis 6 Meter beträgt.

Bei Anwendung verschiedener Säulen (20 bis 150 Bunsen'scher Elemente) nimmt die Zeit des variablen Zustandes des Stromes ein kleines wenig mit der Zunahme der Zahl der zur Säule geordneten Elemente, sowie mit wachsender Grösse derselben ab, (etwa um $^1/_{10}$). Bringt man ebenso an dem, mit dem Telegraphendrath verbundenen Pol der Säule eine Zweigleitung zur Erde an, wodurch die Intensität des Stromes im Drath vermindert wird, so wächst dieselbe Zeit ein wenig. Ist der Drath vor der Verbindung mit dem einen Pol der Säule mit der demselben entgegengesetzten Elektricität geladen, so tritt dasselbe ein; ebenso wenn die den Drath umgebende Luft feucht ist.

Guillemin glaubt, dass diese Erscheinung daher rühre, dass eine Säule in der Zeiteinheit überhaupt nur eine bestimmte, mit der Zahl und Grösse der Elemente wachsende Elektricitätsmenge liefern kann. Sie beruht indess wohl auf anderen Umständen. Würde die Ladung des Drathes mit freier Elektricität nach oben entwickeltem Gesetz allein auftreten, so wäre dieselbe der Stromintensität proportional, also die Dauer des variablen Zustandes vor endlicher Herstellung der Ladung von der Art der Anordnung der Säule unabhängig. Treten aber weniger

regelmässige Bindungen oder Ableitungen gewisser Elektricitätsmengen auf der Oberfläche des Drathes ein, welche nicht der Spannung an der Säule proportional sind, z. B. wenn an irgend einer Stelle Funkenentladungen erfolgen könnten, u. dgl. m., so werden die Verhältnisse sich ändern.

Wird der Drath in der angegebenen Weise durch Verbindung des Endes A mit der Säule geladen und kurze Zeit nach Herstellung dieser Verbindung ebendaselbst durch ein Galvanometer mit der Erde verbunden, so entladet sich der Drath durch dieses wieder. Der Ausschlag des Galvanometers wächst mit der Dauer der Verbindung mit der Säule zu einem Maximum, welches, wie leicht ersichtlich, zur selben Zeit erreicht ist, in der der permanente Zustand der Ladung des Drathes sich herstellt. — Wird aber der Drath, nachdem er einen constanten Zustand angenommen, bei A mit der Erde verbunden, und in verschiedenen Momenten von dem Verbindungsdrath aus durch ein Galvanometer eine Zweigleitung zur Erde hergestellt, so nimmt in derselben die Intensität des Entladungsstromes ab. Derselbe dauert indess im Ganzen eine etwa 3,4 bis 4,2mal so lange Zeit, als zur Ladung des Drathes erforderlich war, je nachdem die Zweigleitung an dem der Säule zunächstliegenden oder dem von ihr entfernten Ende des Drathes angebracht wurde. Die zu diesen Versuchen nöthigen Verbindungen lassen sich leicht durch die Federn des Apparates bewerkstelligen.

Wird bei den zuerst beschriebenen Versuchen die Ableitung des durch Verbindung mit dem einen Pol der Säule geladenen Drathes nicht lange genug hergestellt, so verbleibt in Folge dieser langen Entladungszeit leicht ein Theil der Ladung in demselben zurück bis zur wiederholten Verbindung mit der Säule. Wenn letztere nun auch nur so kurze Zeit andauert, dass ohne diesen Grund das Galvanometer an dem mit der Erde verbundenen Ende des Drathes noch keinen Strom angeben würde, so zeigt sich hierdurch doch bei wiederholter Verbindung mit der Säule ein Strom, indem nun die zurückbleibenden Ladungen sich addiren und gemeinsam abfliessen.

Wurde bei diesen Versuchen der Drath nach der Loslösung von der Säule isolirt gelassen und bestimmte Zeiten nach derselben durch das Galvanometer mit der Erde verbunden, so nahm der Ausschlag des letzteren ziemlich schnell ab (von 56° bis 22°, während er in derselben Zeit bei dauernder Verbindung des Drathes mit der Erde von 74° bis 10° herabsank). Dieser sehr bedeutende Elektricitätsverlust des Drathes durch Abgabe an die Luft, sowie namentlich auch durch mangelhafte Isolation muss die Sicherheit der Resultate bedeutend beeinträchtigen. Die Fehlerquellen werden noch grösser durch die inducirende Wirkung jedes Theiles des Drathes auf die benachbarten Theile desselben und durch die Inductionsströme, welche auftreten, wenn man zwei parallele Dräthe zu den Versuchen verwendet, zwischen denen dann auch Nebenleitungen stattfinden können. Wenn man z. B. von zwei parallelen, wohl isolirten Tele-

graphendräthen den einen durch Verbindung seines einen Endes mit dem einen Pol einer Säule ladet, und das benachbarte Ende des anderen Drathes durch ein Galvanometer zur Erde ableitet, so zeigt letzteres dabei in Folge des im zweiten Drathe entstehenden Inductionsstromes einen Ausschlag [1]). Ein solcher Inductionsstrom würde offenbar auch erfolgen, wenn die von der Säule entfernten Enden der beiden Dräthe verbunden, und nun an dem Galvanometer die Zeit der durch die Säule erfolgenden Ladung des Drathes beobachtet würde. — Auch die beständig in den Telegraphendräthen durch Einfluss der Luftelektricität auftretenden Ströme haben einen grossen störenden Einfluss. Die Ungenauigkeit der Resultate ergiebt sich z. B. daraus, wenn man mit Hülfe der oben erwähnten numerischen Werthe aus der Ohm'schen Formel (§. 138) in jedem Fall die Leitungsfähigkeit k des Drathes berechnet, dass dieser Werth, welcher constant sein sollte, zwischen 20,7 und 36,7 variirt [2]).

150 Auch die Versuche von Varley [3]), nach denen der Strom im transatlantischen Kabel zwischen England und Amerika (2300 engl. Meilen) mehr als einer Secunde bedarf, um an dem von der Säule entfernten Ende bemerkbar zu werden, geben ähnliche Resultate.

Bei der Hälfte der Maximalintensität ändert sich die Intensität am meisten in einer gegebenen Zeit, so dass also die Zeit bis zum Eintreten derselben am besten zu beobachten ist.

Um die Zeitdauer zu messen, wurde abwechselnd durch einen drehbaren Commutator das eine Ende des Kabels mit dem einen oder anderen Pol der Säule verbunden, während der entgegengesetzte Pol der Säule jedesmal zur Erde abgeleitet war. Ein zweiter Commutator auf derselben Axe verband das von der Säule entfernte Ende des Kabels mit dem einen Ende des Multiplicators eines Galvanometers, der andererseits ebenfalls zur Erde abgeleitet wurde. Die Verbindung mit dem Galvanometer wurde durch den Commutator zu derselben Zeit umgekehrt, wie die Verbindung mit der Säule, so dass, wenn die Zeitdauer des Durchganges des Stromes durch das Kabel gegen die Drehungsgeschwindigkeit des Commutators unendlich gross wäre, alle Einzelströme das Galvanometer in gleichem Sinne durchfliessen würden. Da aber der Strom eine bestimmte Zeit braucht, um bis zum Maximum zu steigen, so wird bei einer bestimmten Rotationsgeschwindigkeit der zweite Commutator die Verbindung mit dem Galvanometer schon umkehren, wenn der einzelne Strom gerade nur zur Hälfte verlaufen ist. Dann bleibt die Nadel des Galvanometers auf Null. Bei schnellerer Umdrehung tritt ein Maximum die Ablenkung nach entgegengesetzter Richtung wie bei langsamer Drehung des Commutators ein, bei noch schnellerer eine zweite Einstellung auf Null. Mittelst dieser Methode wurden Versuche an einem Kabel vom mittelländischen Meer

---

[1]) Vgl. die älteren Versuche von Guillemin und Burnouf, Compt. rend. T. XXXIX, p. 330 und 536. 1854*. — [2]) Keller, Annali di Matematica die Roma. Settembre e ottobre 1859. — [3]) Varley, Phil. Mag. T. XXV, p. 548. 1863*.

t sechs parallelen Dräthen und einer Eisenumhüllung, dessen Isolation litten hatte, und dem gut isolirenden Dunwich-Zandvoort-Kabel ange-:llt. Als der Strom in dem ersten Kabel zwei oder mehrere der Dräthe ntereinander durchlief, betrug die Zahl der Unterbrechungen in der cunde zur Einstellung des Galvanometers auf Null:

Dräthe	2 (etwa 150 Miles)	3	4	6
Zahl	15,16	6,57	3,78	1,75

Es ist also wiederum entsprechend den oben ausgeführten Gesetzen e Zeitdauer der Fortpflanzung nahezu zu dem Quadrat der Länge des abels proportional.

Ein Einfluss der Magnetisirung der das Kabel umhüllenden Eisen-:äthe, wenn der Strom alle Dräthe des Kabels in gleicher Richtung urchlief, war nicht wahrzunehmen.

Aenderungen der elektromotorischen Kraft (bei Anwendung von 12 is 36 Daniell'schen Elementen) änderten die Fortpflanzungsgeschwin-igkeit nicht.

Wird am Ende des Kabels ein seinem Widerstand gleicher Wider-:and in den Schliessungskreis eingeführt, so wird dadurch die Geschwin-eit auf etwa $^3/_5$, bei doppeltem Widerstand auf weniger als $^1/_2$ reducirt. Vird in der Mitte des Kabels eine der Hälfte des Kabels an Widerstand leiche Ableitung angebracht, so steigert sich die Geschwindigkeit der 'ortpflanzung auf das Doppelte.

151 Aehnliche Versuche hat auch Jenkin[1]) mit dem für das rothe Meer estimmten aufgerollt trocken liegenden Kabel von 2192 Knoten Länge ngestellt, wo also auch noch Inductionswirkungen auftreten können. — Vird dasselbe eine gewisse Zeit am einen Ende mit der Batterie ver-unden, so steigt am andern Ende der Strom in demselben Verhältniss, ie er sinkt, wenn man am ersten Ende für dieselbe Zeit die Verbindung it der Erde herstellt. Versuche mit kurzen Contacten, die durch lange nterbrechungen von einander getrennt sind, zeigen eine Abnahme der romstärke. Ist so z. B. die Ablenkung der Magnetnadel durch einen nstanten Strom gleich 100, so steigt bei 15 kurzen Schliessungen in r Minute die Intensität jedesmal nur auf 12,7, bei 50 Schliessungen nur f Eins. Bei längeren Schliessungen mit kurzen Unterbrechungen scheint die Intensität fast constant 50. In Folge der complicirteren dingungen schliessen sich die Versuche nur annähernd der Theorie von omson (§. 141) an.

Bei wechselnder Stromesrichtung zeigt sich keine Aenderung der scheinungen.

In Betreff des Einflusses der Länge des Kabels und eingefügten iderstände findet Jenkin dieselben Resultate wie Varley.

---

[1]) Jenkin, Phil. Mag. T. XXV, p. 483. 1863*.

152 Zu den Versuchen über die Ladungszeit der Dräthe müssen wir auch die Beobachtungen der Experimentatoren rechnen, welche auf verschiedenem Wege die Geschwindigkeit der im galvanischen Strome fortgeleiteten Elektricitäten bestimmen wollten. Dieselben haben bisher nur die Ladungszeit von Telegraphendräthen, und zwar auch noch unter sehr verschiedenen, meist durchaus nicht genau bestimmten Bedingungen erforscht, so dass ihre Beobachtungen nicht einmal für die Bestimmung jener Ladungszeit einen sicheren Schluss gestatten. Wir begnügen und deshalb, dieselben nur ganz kurz zu erwähnen.

Fizeau und Gounelle[1]) liessen auf dem Rande eines Holzrades von 50^{mm} Durchmesser, der in 36 gleiche, abwechselnd mit Platin ausgelegte Abtheilungen getheilt war, drei Paare von Federn von Platin AB, CD, EF schleifen, so dass zu gleicher Zeit die Federpaare AB und EF auf zwei Platinabtheilungen, CD auf dem Holz zwischen denselben schleiften. Der eine Pol einer Säule wurde mit der Erde, der andere mit Feder A verbunden. Feder B wurde mit einem Telegraphendrath verbunden, der von Paris nach Rouen (Eisendrath) oder Amiens ($^1/_3$ Eisendrath und $^2/_3$ Kupferdrath) und zurück führte. Das andere, wieder an dem Apparat endigende Ende des Drathes wurde gespalten und mit den Federn C und E verbunden, während die Federn D und F mit den beiden Windungsreihen G und G_1 eines Differentialgalvanometers, welche andererseits zur Erde abgeleitet waren, in der Art verbunden wurden, dass der Strom dieselben in entgegengesetzter Richtung durchfloss. Treten bei der Drehung des Rades die Federn AB auf eine Platinabtheilung, so vergeht eine Zeit, bis sich die Ladung, welche durch dieselben dem mit B verknüpften Ende des Telegraphendrathes mitgetheilt wird, bis zu seinem, mit den Federn C und E verbundenen Ende ausbreitet. Bleibt das Rad in Ruhe, so fliesst der Strom nur durch Feder F und die Windungsreihe G_1. Wird das Rad so schnell gedreht, dass in dieser Zeit die Federn C und D vom Holz auf das Platin, E und F von letzterem zu ersterem übertreten, so fliesst der gebildete Strom nur durch die Windungsreihe G des Galvanometers. Wird das Rad noch schneller gedreht, dass in jener Zeit die Federn CD bis auf die zweite Holzabtheilung, die Federn EF auf die zweite Platinabtheilung treten, so fliesst der Strom wieder durch F und die Windungsreihe G_1 u. s. f. Mit wachsender Drehungsgeschwindigkeit des Rades wechselt also die Richtung des Ausschlages der Galvanometernadel. Aus der Messung jener Geschwindigkeit in den verschiedenen Fällen kann man daher die Zeit der Fortpflanzung der Ladung in dem Drath von seinem ersten bis zu seinem letzten Ende bestimmen. Diese Zeit ergab sich unabhängig von der Zahl und Anordnung der Elemente der Säule, wie dies auch aus dem Früheren folgt, und war die gleiche, welcher Pol der Säule auch mit dem Drath verbunden wurde. Die Strecke, über

---

[1]) Fizeau und Gounelle, Compt. rend. T. XXX, p. 437. 1850*; Pogg. Ann. Bd. LXXX, S. 158*.

welche die Ladung auf diese Art in der Secunde sich ausbreitete, betrug im Eisendrath von 4mm Durchmesser 101 710 Kilometer, im Kupferdrath von 2,5mm Durchmesser 177 722 Kilometer; sie schien also nicht im Verhältniss der specifischen Widerstände der Dräthe zu stehen und von ihrem Querschnitt unabhängig zu sein. Indess ist nach dem Früheren zu beachten, dass die Fortpflanzungszeit jedenfalls annähernd proportional dem Quadrat der Länge der Dräthe zunehmen muss, und nicht, wie vorausgesetzt wurde, direct ihrer Länge proportional ist, dass ferner die Beschaffenheit der Oberfläche der Dräthe und der Atmosphäre, also der Ladungscoefficient und die Ableitung von der Oberfläche der Dräthe völlig unbestimmt war, so dass den erhaltenen Zahlenwerthen keine grosse Bedeutung beizulegen ist.

153 In ähnlicher Weise hat Walker[1]) durch eine Uhr auf einer Station (Philadelphia) in regelmässigen Intervallen einen Strom geschlossen, der ebendaselbst und auf anderen Stationen (Cambridge, New-York, Washington) vermittelst eines Morse'schen Schreibapparates auf einem Papierstreifen Punkte verzeichnete. Wird nun ein Sterndurchgang durch den Meridian in gleicher Weise von Philadelphia aus durch einen Strom nach den anderen Stationen signalisirt, so wird das betreffende Zeichen ebenso stark verzögert, wie die die Zeit angebenden Punkte. Die Abstände zwischen ersterem und letzterem sind also auf allen Stationen gleich. Wird aber der Sterndurchgang von einer anderen Station aus, z. B. nach Philadelphia rückwärts telegraphirt, so vergeht eine gewisse Zeit, bis der Strom daselbst anlangt; der Abstand des unmittelbar vor dem Durchgang von Philadelphia her gegebenen Zeitzeichens von dem den Durchgang angebenden Punkt ist auf jener Station kleiner als in Philadelphia, und zwar wächst die Verkleinerung mit dem Abstand der Station von Philadelphia. Durch Messung dieser Verkleinerung mittelst der verschiedenen Beobachtungen ergab sich die Länge der Telegraphendräthe von der Säule ab, an deren Ende der Strom in der Secunde eine solche Intensität erreicht, dass er den Elektromagnet des Morse'schen Apparates bis zum Beginn der Bewegung des Zeichenstiftes genügend stark erregte, gleich 18700 engl. Meilen mit einem etwaigen Fehler von 1000 Meilen.

154 Bei den Versuchen von Gould[2]) wurde durch eine Uhr der durch die Schreibapparate des Morse'schen Telegraphen auf zwei Stationen A und B geleitete Strom regelmässig am Anfang jeder Secunde unterbrochen. Die „Zeit"-Linien, welche auf den durch ein Uhrwerk fortbewegten Papierstreifen der Apparate durch die Schreibstifte gezogen wurden, wurden daher an gleich weit von einander entfernten Stellen durch

1) Sears. C. Walker (A. D. Bache und Steinheil), Astron. Nachr. Bd. XXIX, S. 54 und S. 97. 1849*. — 2) Gould, American Journal [2] Vol. XI, p. 67, 153; Krönig's Journ. Bd. III, S. 1. 1851*.

kleine Zwischenräume unterbrochen. Diese Zwischenräume werden aber nicht auf beiden Stationen gleichzeitig, sondern auf der Station *A*, auf welcher die Uhr steht, früher verzeichnet werden. Giebt man nun auf Station *B* ein Signal durch Unterbrechung des Stromes, und zeichnet sich dies in *B* und *A* auf demselben Papierstreif auf, wie jene Zeitlinien, so wird es auf der Station *B* ebenso viel eher erscheinen als auf *A*, wie die Unterbrechungen der Zeitlinien in *B* gegen die in *A* verzögert sind. Die Differenz der relativen Stellung der Signalpunkte auf beiden Stationen in Bezug auf die Stellung der Unterbrechungen der Zeitlinien, dividirt durch die Geschwindigkeit der Bewegung des Papierstreifens giebt dann die doppelte Zeit an, welche der galvanische Strom braucht, um von *A* nach *B* in genügender Stärke zu gelangen, um den Schreibapparat daselbst zu bewegen.

Da für beide Zeichen die Zeit gleich ist, um den den Anker tragenden Magnet so weit zu magnetisiren, dass er den Anker anzieht, oder ihn so weit unmagnetisch zu machen, dass derselbe abfällt, so entsprechen die erhaltenen Werthe direct den Zeiten, in denen sich die an einem Ende durch Oeffnung des Schliessungskreises bedingte Aenderung der Ladung der Dräthe auch am anderen Ende kundgiebt. Im Mittel findet Gould aus Versuchen die Geschwindigkeit der Fortpflanzung in Eisendräthen gleich 15890 engl. Meilen in der Secunde.

Auch hier konnten die oben erwähnten störenden Umstände durchaus nicht genauer beachtet werden.

155 Mitchel[1]) in Cincinnati bediente sich zu den Bestimmungen im Wesentlichen der folgenden Methode:

Durch ein Secundenpendel wird bei jedem Schlage eine mit einer Spitze versehene „Zeit-"Feder regelmässig gegen eine mit gleichförmiger Geschwindigkeit rotirende Metallscheibe gedrückt, und so die Zeit auf derselben notirt. Dieser Feder gerade gegenüber befindet sich eine zweite, welche durch einen Elektromagnet gegen die Metallplatte gedrückt wird, wenn derselbe durch einen Strom erregt wird. Der eine Pol einer Säule wurde nun mit der Erde verbunden, der andere durch das Secundenpendel in regelmässigen Intervallen entweder mit einer kurzen zur Erde führenden Leitung verbunden, welche die den Elektromagnet erregende Spirale enthielt, oder mit einer längeren Leitung in Verbindung gesetzt, die aus einem 607 engl. Meilen langen, von Cincinnati nach Pittsburg und zurück führenden Telegraphendrath und sodann aus der Spirale des Elektromagnetes bestand, und an ihrem Ende gleichfalls mit der Erde verbunden war. — Im letzteren Falle wurde die durch den Elektromagnet angezogene Feder später gegen die rotirende Metallscheibe gedrückt, als im ersteren. Die durch sie verzeichneten Punkte stehen nicht mehr den durch die Zeitfeder verzeichneten Punkten direct gegen-

---

[1]) Mitchel, Pogg. Ann. Bd. LXXX, S. 161. 1850*.

über. Aus dem mittleren Abstand der durch beide Federn angegebenen Punkte lässt sich die Zeit der Fortpflanzung durch die Telegraphenleitung bestimmen. — Um indess vergleichbare Angaben zu haben, musste die Intensität der Ströme bei der langen und kurzen Leitung gleich gemacht werden, damit die Erregung des Elektromagnetes in gleicher Weise vor sich ging, und zugleich mussten die Bewegungen des Ankers desselben möglichst klein gemacht werden.

Es ergab sich im Mittel für den Telegraphendrath von unbestimmtem Stoff (wohl Eisen) eine Fortpflanzungsgeschwindigkeit der zur Erregung des Elektromagnetes erforderlichen Intensität von 28524 engl. Meilen in der Secunde.

Ausser den schon erwähnten Störungen tritt bei diesen Versuchen noch der Umstand hinzu, dass auch bei völlig gleicher Stromintensität die beim Schliessen der Stromkreise inducirten Extraströme in den die Magnete umgebenden Spiralen bei der kürzeren Leitung viel intensiver sind, als bei der längeren, und so bei jener die Magnete viel langsamer den zur Anziehung des Ankers erforderlichen Magnetismus erhalten [vgl. Thl. II, Zeitdauer der Inductionsströme [1])].

156 Aus den mehrfach erwähnten Gründen ist die grosse Verschiedenheit der erhaltenen Zahlen, welche für die Geschwindigkeit der Fortpflanzung der Elektricität selbst direct nichts Bestimmtes ergeben, sehr erklärlich. Dieselben sind wesentlich kleiner, als die von Wheatstone [2]) für die Dauer der Elektricitätsbewegung bei Entladung einer Leydener Batterie erhaltene Zahl. Bekanntlich unterbrach derselbe den Entladungsdrath der Batterie an drei Punkten, von denen der eine in der Mitte des Drathes, die beiden anderen an den Belegungen der Batterie sich befanden, und beobachtete die Verschiebung der Spiegelbilder der an denselben entstehenden Funken in einem vor den Unterbrechungsstellen schnell rotirenden Spiegel. Es ergab sich, dass die Elektricitäten von beiden Belegungen gleichzeitig ausgingen und sich in der Mitte zwischen ihnen vereinten. Die Geschwindigkeit der Bewegung fand Wheatstone in einem Kupferdrath von $1,7^{mm}$ Dicke gleich 288 000 engl. oder 57 600 geogr. Meilen in der Secunde.

---

[1]) Vgl. auch Helmholtz, Pogg. Ann. Bd. LXXXIII, S. 539. 1851*. — [2]) Wheatstone, Phil. Trans. 1835. Vol. II, p. 583*; Pogg. Ann. Bd. XXXIV, S. 464*; die nähere Beschreibung dieser Versuche gehört in das Gebiet der Reibungselektricität; vgl. Riess, die Lehre von der Reibungselektricität Bd. I, S. 381. §. 398 u. flgde*.

Viertes Capitel.

Bestimmung des Leitungswiderstandes.

I. Rheostaten.

57 Wir wenden uns jetzt zur Bestimmung der die Intensität eines galvanischen Stromes bedingenden Constanten, des Leitungswiderstandes der von ihm durchflossenen Leiter und der ihn erzeugenden elektromotorischen Kraft.

Im Allgemeinen beruht die Bestimmung des Widerstandes immer auf dem Verfahren, dass man denselben auf irgend eine Weise mit dem Widerstand eines Körpers vergleicht, den man als Einheit der Widerstände festgestellt hat. Als solche Einheit kann man die §. 132 definirte mechanische Widerstandseinheit oder für praktische Zwecke den Widerstand einer Quecksilbersäule von 1^{m} Länge und 1 □^{mm} Querschnitt bei 0^{0} C. (die Siemens'sche Einheit) verwenden. Häufig schaltet man hierbei verschiedene Drathlängen, deren Widerstand mit dem der zu untersuchenden Dräthe verglichen werden sollen, in die Schliessungskreise ein. Man bedient sich hierzu besonderer Apparate, welche je nach ihrer Construction die Namen Rheostat oder Rheochord, auch wohl Voltagometer, erhalten haben. Die vorzüglichsten dieser Apparate sind folgende:

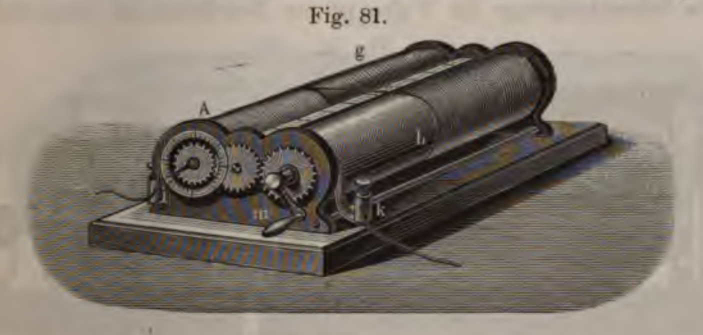
58 Der Rheostat von Wheatstone[1]) (Fig. 81 a.f.S.). Er besteht aus zwei parallel neben einander befestigten, um ihre Axen drehbaren Cylindern von Holz *g* und Messing *h*. Der Holzcylinder *g* ist mit flachen Schraubengängen versehen. Er trägt an seinem hinteren Ende bei *A* einen in der Figur nicht sichtbaren Kupferring, gegen welchen eine mit der Klemmschraube *i* fest verbundene Metallfeder schleift. Eine eben solche mit der Klemmschraube *k* verbundene Metallfeder schleift gegen

---

1) Wheatstone, Phil. Trans. 1843, T. II, p. 309*; Pogg. Ann. Bd. LXII, S. 509*.

den Messingcylinder *h*. An den Kupferring *c* ist ein dünner Drath von Kupfer oder Neusilber gelöthet, welcher in den Schraubengängen des

Fig. 81.



Holzcylinders einliegt und mit seinem anderen Ende an den Messingcylinder angelöthet ist. Verbindet man jetzt die Klemmschrauben *i* und *k* mit den Polen der Säule, so durchfliesst der galvanische Strom die ganze Länge des auf dem Holzcylinder befindlichen Normaldrathes. Dreht man aber vermittelst der Kurbel *m* den Messingcylinder in der Richtung von links nach rechts, so drehen sich in Folge einer Verbindung der Axen beider Cylinder durch Zahnräder beide Cylinder in gleichem Sinne und es wickelt sich ein Theil des Kupferdrathes von dem Holzcylinder auf den Messingcylinder. Der Strom durchfliesst nur noch den auf dem Holzcylinder befindlichen Theil des Normaldrathes und geht sodann durch den Messingcylinder zur Klemme *k*. Der Widerstand des Messingcylinders kann wegen seiner grossen Dicke vernachlässigt werden. Eine zwischen den Cylindern liegende getheilte Leiste, über die der vom Holzcylinder zum Messingcylinder gewundene Drath hinübergleitet, gestattet, die Anzahl der noch auf dem Holzcylinder befindlichen Windungen des Normaldrathes, ein an dem Cylinder *g* befestigter und auf einem getheilten Kreise laufender Zeiger, auch die Bruchtheile der Windungen zu bestimmen. Durch entgegengesetztes Drehen der Kurbel *m* kann der Drath wieder auf den Messingcylinder zurückgewunden werden.

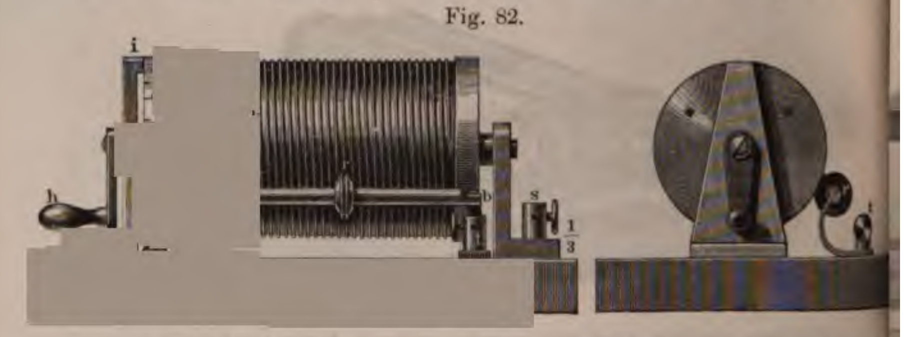
Dieser Apparat hat den grossen Uebelstand, dass bei Einschaltung verschiedener Drathlängen in den Stromkreis stets der Drath von Neuem in andere Formen gebogen und hin und hergezogen wird; ferner, dass man durchaus nicht sicher sein kann, dass stets die Berührung der schleifenden Federn mit den auf den Cylindern befindlichen Metallringen und des Drathes mit dem Messingcylinder sich gleich bleibt.

Der erste dieser Uebelstände ist bei einem zweiten Rheostat von Jacobi[1]) und Wheatstone[2]) vermieden, der in etwas veränderter Gestalt in Fig. 82 abgebildet ist. Eine mit ganz schwach eingeschnittenen

[1]) Jacobi, Pogg. Ann. Bd. LIV, S. 340. 1841* u. Bd. LIX, S. 145. 1843*. — [2]) Wheatstone, l. c.*

Schraubengängen versehene Walze von Holz, oder besser von Serpentin oder Marmor, kann durch die Kurbel h um ihre Axe gedreht werden. In die Schraubengänge der Walze ist ein Neusilberdrath eingewunden.

Fig. 82.



Das eine Ende dieses Drathes ist isolirt an der Walze befestigt, das andere an der stark vergoldeten oder platinirten messingenen Axe der Walze (rechts) angelöthet. Diese Axe läuft in einem gleichfalls vergoldeten Messinglager, welches mit der Klemmschraube s in Verbindung steht.

Ein horizontales Stäbchen von Messing wird durch zwei Federn a, b gegen die Walze gedrückt. Auf dem Stäbchen verschiebt sich ein Metallrad r mit geringer Reibung. Dieses Rad hat einen schwach ausgekehlten Rand, der gleichfalls stark vergoldet ist, und mit dem es gegen den Neusilberdrath auf der Walze schleift. Bei Drehung der Walze schraubt sich dieses Rädchen r auf dem Neusilberdrath hin und her. Wird daher die Klemmschraube s mit dem einen Pol der Säule, die an der Feder b angebrachte Klemmschraube t mit dem anderen Pole der Säule verbunden, so durchströmt der galvanische Strom die Windungen des auf der Walze zwischen dem Röllchen r und dem Ende s befindlichen Drathes. — Die Zahl dieser Windungen kann durch eine Theilung auf dem Stabe ab, die Bruchtheile auf der Theilung der vorderen Fassung der Walze vermittelst des Zeigers i abgelesen werden. — Der Widerstand des Messingstabes zwischen dem Röllchen r und der Feder b kann in den meisten Fällen vernachlässigt werden. — Auch bei der Benutzung dieses Rheostaten ist man grossen Fehlerquellen ausgesetzt. Das Rad r berührt den Stab ab kaum gleichmässig an allen Stellen, und namentlich ist der Contact mit dem Drath auf der Walze sehr ungleich. Selbst wenn man das Röllchen gegen den Drath statt durch Federn, durch Gewichte gegendrückt, ist die Berührung unsicher, da die geringsten Unreinigkeiten auf der Oberfläche des Drathes die Innigkeit des Contactes ändern und so ein sehr stark wechselnder, nicht zu berechnender Widerstand in den Stromkreis eingeführt wird.

159 Wenn die eben beschriebenen Rheostaten kaum für ganz genaue Messungen verwendet werden können, so ist hierzu viel besser geeignet

der Rheochord von Poggendorff [1]), der in beistehender Fig. 83 mit einigen Veränderungen gezeichnet ist. Zwei Dräthe *a* und *b* von Platin

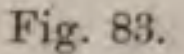



Fig. 83.

sind auf einem Brett parallel neben einander ausgespannt. Sie gehen bei *c* und *d* und *e* und *f* über kupferne Lager. An die Lager *c* und *d* sind sie durch aufgeschraubte kupferne Platten fest angedrückt. Jenseits der Lager *e* und *f* sind seidene Schnüre an die Dräthe geknüpft, welche über die Rollen *g* laufen, und Gewichte tragen, die die Dräthe gespannt erhalten. Gegen die Lager *e* und *f* werden dann gleichfalls von oben kupferne Platten geschraubt, um die Dräthe an sie anzudrücken. Die Lager *c*, *d*, *e*, *f* tragen Klemmschrauben. Unter den Dräthen ist ihnen parallel ein der Länge nach aufgeschlitztes, in Millimeter getheiltes Lineal von Messing *hi* angebracht, welches indess die Lager nicht berühren darf. Auf dem Lineal bewegt sich ein Schieber *k*. Dieser trägt nach der von Neumann angegebenen Einrichtung ein viereckiges Kästchen von Eisenblech, dessen nach den Lagern zugekehrte Seiten von parallelen Scheiben von Glas oder Elfenbein gebildet sind. Die Dräthe *a* und *b* werden durch kleine, sie gerade nur hindurchlassende Löcher in diesen Scheiben hindurchgezogen und der Kasten mit Quecksilber gefüllt. Verbindet man die Klemmschrauben an *c* und *d* mit den Leitungsdräthen der Säule, so fliesst der Strom durch den Drath *a*, das Quecksilber im Kasten *k* und den Drath *b*. Durch Verschieben des Kastens *k* kann man die Länge der in den Stromkreis eingeschalteten Dräthe *a* und *b* verändern, und ihre Länge jedesmal durch einen am Kasten *k* angebrachten Nonius an dem getheilten Lineal *hi* ablesen.

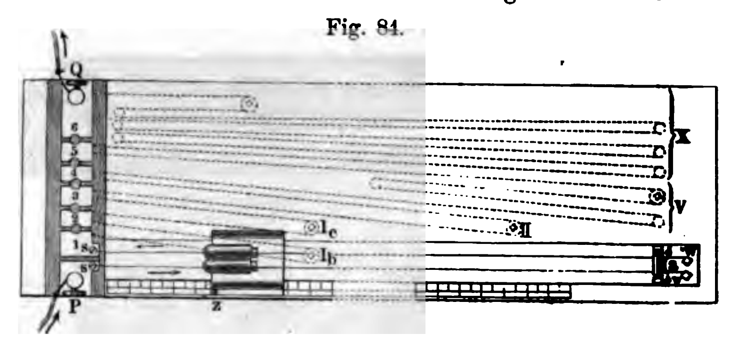
Bieten zwei parallel ausgespannte Dräthe nicht einen hinlänglichen Widerstand dar, so kann man mehrere Systeme solcher Dräthe *ab* neben einander stellen, und durch alle nach einander den Strom leiten. — Denselben Zweck erreicht man, wenn man verschiedene abgepasste Längen des Normaldrathes, deren Widerstände mit dem des Rheostatendrathes verglichen sind, ausser den Rheostatendräthen in den Stromkreis einschaltet. In dieser Weise wird der Rheochord jetzt meist in der Fig. 84 abgebildeten Form nach den Angaben von E. du Bois-Reymond [2]) angefertigt. Die Platindräthe sind an den Messingklötzen 0 und 1 befestigt,

---

[1]) Poggendorff, Pogg. Ann. Bd. LII, S. 511. 1841*. — [2]) E. du Bois-Reymond, Abhandl. der Berl. Akad. 1862. S. 123*. Bei einigen früheren Constructionen des Rheostaten, dem Quecksilbervoltagometer von Jacobi (Pogg. Ann. Bd. LXXVIII,

von denen 0 die Klemmschraube P trägt. Unter denselben verschiebt sich ein Messingschlitten z, auf dem zwei vorn abgerundete und hohl aus-

Fig. 84.



gebohrte Cylinder von polirtem Stahl ruhen. Dieselben sind an ihrer Abrundungsstelle von kleinen Löchern durchbohrt, durch welche die Platindräthe genau hindurch gehen. Sie werden mit Quecksilber gefüllt und hinten durch Korke verschlossen, durch welche die Dräthe hindurch geleitet sind. Beim Verschieben des Schlittens werden vermittelst der Korke die Oberflächen der Dräthe stets rein gerieben. — Ueber den Dräthen befindet sich eine dieselben schützende Holzleiste, unter denselben eine Theilung, die die Verschiebung des Schlittens abzulesen gestattet. Neben dem, den einen Drath haltenden Metallklotz 1 befindet sich eine Reihe anderer Klötze 2 bis 6, welche durch Metallstöpsel verbunden werden können. Klotz 6 trägt eine zweite Klemmschraube Q. Zwischen den Klötzen 1 und 2 ist auf dem, den Rheostat tragenden Brett (von 1178^{mm} Länge und 175^{mm} Breite) ein Drath I_b, zwischen 2 und 3 ein Drath I_c ausgespannt, deren Widerstände dem der Rheostatendräthe gleich sind, wenn der Schlitten auf dem Theilstrich 1000 steht; zwischen 3 und 4 ist ein Drath von dem doppelten, zwischen 4 und 5 ein Drath V vom 5fachen, zwischen 5 und 6 ein Drath X vom 10fachen dieses Widerstandes ausgespannt. Bei Verbindung von P und Q mit den Polen einer Säule kann man auf diese Weise bei gehöriger Einsetzung der Stöpsel jeden beliebigen Widerstand bis zum 20fachen des Widerstandes der Rheostatendräthe einschalten. Der Widerstand der durch Stöpsel verbundenen Metallklötze ist hierbei gegen den der Dräthe vollständig zu vernachlässigen.

160 Endlich hat man auch statt der Dräthe Quecksilbersäulen angewendet. Eine einfache Einrichtung eines derartigen Quecksilberagometers

S. 177. 1849*) und dem Rheostat von Becquerel wurde ein an einem Schlitten oberhalb befestigter verticaler Platindrath an einem Maassstab in einen mit Quecksilber gefüllten Cylinder hinabgelassen, während letzterer, sowie das obere Ende des Drathes mit den Enden der Stromleitung in Verbindung war, so dass auf diese Weise die Länge des vom Strom durchflossenen Drathendes verändert wurde. Diese Apparate sind verlassen worden, da der Drath sich bei gehöriger Dünnheit und Länge zu leicht biegt und *durch den Strom* erwärmt, bei grösserer Dicke aber zu wenig Widerstand leistet.

'on Müller [1]) in Wesel, früher in Halle, angegeben worden. In eine ıu calibrische, oben durch eine aufgekittete Fassung erweiterte, mit



Fig. 85.

Quecksilber gefüllte Glasröhre *a* (von 11,5″ Länge und 0,37″ Durchmesser) senkt sich ein durch eine Hülse *c* gehender, unterhalb in einen Platinstab endigender Messingdrath *d* von 0,2″ Dicke und 13″ Länge, der bis auf die untere Fläche des Platins mit einer dünnen, möglichst calibrischen Glasröhre *g* eng umgeben ist und oben eine Klemmschraube *e* trägt. In die Erweiterung des Glasrohres bei *b* (Fig. 85) taucht ein Platindrath, welcher mit einem Quecksilbernapfe oder einer Klemmschraube *m* verbunden ist. Eine Theilung gestattet, die Hebung und Senkung des Drathes zu bestimmen. Der dem Strom gebotene veränderliche Widerstand ist hier der Länge der zwischen den beiden Glasröhren befindlichen Quecksilbersäule proportional, wenn beide Röhren genau calibrisch sind; sonst muss das Instrument empirisch graduirt werden.

Auch mit anderen Flüssigkeiten, wie Kupfervitriollösung zwischen Kupferplatten [2]), Lösung von salpetersaurem Silberoxyd zwischen Silberplatten hat man Rheostaten hergestellt. So ist der Rheostat von Crova [3]) aus zwei verticalen cylindrischen, beiderseits offenen Glasröhren gebildet, die in ein mit der Lösung (von salpetersaurem Silberoxyd) gefülltes Gefäss hineingesenkt sind. In den Röhren ver-:ben sich horizontale Metallplatten (von Silber), die vermittelst Dräthen einer an einem verticalen Maassstab angebrachten Schiebervorrichtung unden sind und so gehoben und gesenkt werden können. Am besten le man hierbei eine Lösung von reinem Zinkvitriol und amalgamirte platten verwenden, da dann die chemischen Wirkungen des Stromes e elektromotorische Gegenwirkung erzeugen. Immerhin würden bei s intensiveren Strömen die dadurch bewirkten chemischen Veränderungen der Lösung in den engen Röhren leicht so bedeutend werden,

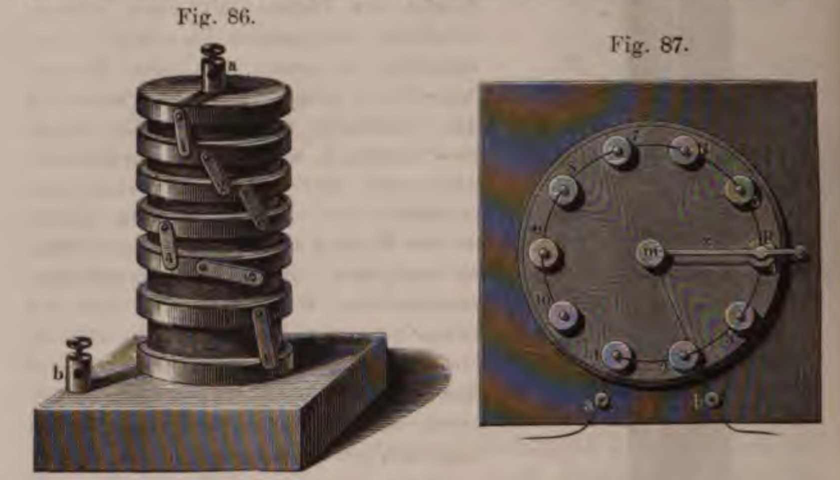
[1]) Müller, Programm des Gymnasiums zu Wesel. 1857*. — [2]) Raoult, Ann. de . et Phys. [4] Vol. IV. p. 392. 1864*. — [3]) Crova, Ann. de Chim. et Phys. [4] IV, p. 31. 1864*.

dass die durch bestimmte Längen des Rheostats in die Schliessung eingeschalteten Widerstände sich wesentlich änderten.

161 Um bequem Dräthe von bekanntem und grösserem Widerstand, als die Dräthe der Rheostaten darbieten, in den Stromkreis einzuschalten, dienen verschiedene Apparate, von denen wir die folgenden erwähnen:

Eisenlohr's Widerstandssäulen (Fig. 86). Auf einem Cylinder von Holz sind Messingringe befestigt. Zwischen diesen sind mit Seide über-

Fig. 86. Fig. 87.



sponnene und lackirte Dräthe aufgewickelt, deren Enden je mit dem nächst oberen und unteren Ring verlöthet sind. Die Klemmschraube *a* ist auf dem obersten Messingring befestigt, die Klemmschraube *b* mit dem untersten Messingring verbunden. Werden beide Klemmschrauben mit den Leitungsdräthen der Säule in Verbindung gesetzt, so durchfliesst der Strom nach einander sämmtliche Drathwindungen auf der Säule. — Werden indess mehrere der Vorreiber 1 bis 6, welche aus starkem Messing geformt sind und mit starker Reibung gegen die Messingscheiben drücken, wie in der Figur die Vorreiber 1, 2, 3, 4, 6 so gedreht, dass sie zwei Messingplatten mit einander verbinden, so geht der Strom direct durch die Vorreiber 1, 2, 3, 4 und durch die Spirale unter dem Vorreiber 5 und den Vorreiber 6 zur Klemmschraube *b*. Der Widerstand der Vorreiber kann in vielen Fällen vernachlässigt werden.

Die Längen der Drathwindungen zwischen je zwei Messingscheiben werden so gewählt, dass ihre Widerstände das 1, 2, 3 ... 9fache oder besser, entsprechend der Anordnung der Gewichtssätze, das 1, 2, 2, 5, 10 ... fache des Widerstandes eines Normaldrathes sind.

Bei einer anderen Vorrichtung (Fig 87) sind auf einem hölzernen Brette eine Anzahl Spiralen 1 bis 10 von übersponnenem Kupferdrath von gleicher Länge im Kreise herum aufgestellt. Das untere Ende der Spirale 1

ist mit Klemmschraube a, ihr oberes Ende mit dem unteren Ende der Spirale 2, deren oberes Ende mit dem unteren Ende der Spirale 3 u. s. f. verbunden. Ausserdem sind die oberen Drathenden der Spiralen an stark vergoldete Messingknöpfe angelöthet, welche auf dieselben aufgesetzt sind. Eine in der Mitte der Spiralen stehende Messingaxe m ist mit der Klemmschraube b verbunden. Sie trägt oben einen mit starker Reibung auf ihr laufenden Zeiger Z von dickem Messingblech. Das Ende desselben trägt eine dick vergoldete Messingplatte p, welche gegen die Knöpfe auf den Spiralen federt. Verbindet man die Klemmschrauben a und b mit den Polen der Säule, so durchfliesst der Strom je nach der Stellung des Zeigers eine oder mehrere der Spiralen. (In der Figur die Spiralen 1, 2, 3 und 4.)

Für genauere Messungen ist es immerhin etwas schwierig, durch die Vorreiber des Apparates (Fig. 86) und die auf die Knöpfe drückende Messingplatte p des Apparates (Fig. 87) die Schliessung stets ganz gleichartig herzustellen. Zweckmässiger ist die Schliessung durch Metallstöpsel. So werden bei den Widerstandsetalons von Siemens (Fig. 88) Spiralen, deren Widerstände sich wie 1 : 2 : 2 : 5 : 10 : ... verhalten,

Fig. 88.



neben einander in einem Holzkasten aufgestellt. Die Spiralen bestehen aus zwei gleichen, parallel neben einander gewundenen übersponnenen Dräthen, die an dem einen Ende mit einander verlöthet sind, so dass der Strom beide Hälften in entgegengesetztem Sinne durchläuft und Inductionsströme, sowie magnetische Wirkungen nach aussen vermieden sind. Das eine Ende der Spirale 1, sowie eine Klemmschraube k wird mit dem starken und vergoldeten Messingblech a, das andere Ende der Spirale 1, so wie das eine Ende der Spirale 2 mit dem Messingblech b, das andere Ende dieser Spirale, so wie das eine Ende der Spirale 3 mit dem Messingblech c verbunden u. s. f. Das letzte Blech ist wieder mit einer Klemmschraube k_1 verbunden. Die Messingbleche a, b, c ... haben an ihren gegenüberstehenden Seiten correspondirende, halbkreisförmige, nicht lackirte und am besten vergoldete Ausschnitte, in die messingene und vergoldete Zapfen Z mit starker Reibung eingesetzt werden können. Verbindet man die Klemmschrauben k und k_1 mit den Leitungsdräthen der Säule, so kann man durch Einsetzen der Zapfen den Strom entweder

durch die starken Messingplatten direct von k nach k_1 leiten, oder durch eine oder mehrere der Spiralen.

Es ist bei dieser Einrichtung die Schliessung durch die eingesetzten Zapfen recht sicher zu bewirken. — Will man dieselbe noch besser herstellen, so kann man die Messingscheiben *a*, *b*, *c* ... durch Quecksilbernäpfe ersetzen, in welche die Enden der Dräthe der Spiralen hineintreten, und deren Verbindung durch Bügel von dickem Kupferdrath, deren Enden amalgamirt sind, bewerkstelligen.

162 Ein störender Umstand, der bei Anwendung der beschriebenen Einrichtungen für genauere Messungen eintritt, ist der, dass bei etwas stärkeren Strömen die Dräthe in den Spiralen sich erwärmen, und ihre Leitungsfähigkeit dadurch geändert wird. Man kann diesen Uebelstand bei der zuletzt beschriebenen Vorrichtung vermeiden, wenn man die einzelnen Dräthe statt auf Spiralen, auf einem Brett zickzackförmig in parallelen Linien zwischen Drathstiften aufspannt; die Verbindung ihrer Enden indess ganz in der angegebenen Weise einrichtet. Die Abgabe der durch die galvanischen Ströme in ihnen entwickelten Wärme an die umgebende Luft ist hierbei bedeutender. Man kann auch zum Ueberfluss die Dräthe lackiren, auf dieselben ein Kästchen setzen, dessen Boden aus dünnem Guttaperchazeug u. s. f. gebildet ist, und dieses mit Eiswasser füllen.

Um die störende Einwirkung der Erwärmung auf die Leitungs- und Rheostatendräthe zu vermeiden, thut man gut, nicht zu dünne Dräthe zu denselben zu verwenden, und wo möglich nur schwache oder kurz dauernde galvanische Ströme durch dieselben zu leiten, deren Intensität dann durch den ersten Ausschlag der Galvanometernadel gemessen wird. Es ist ferner bei allen im Folgenden zu beschreibenden Bestimmungen durchaus nöthig, einmal, die Dräthe während der Versuche stets in gleicher Spannung zu erhalten, und sie nicht hin und her zu biegen, da sich hierdurch ihre Leitungsfähigkeit ändert, dann aber vor Allem alle Verbindungen durch Klemmschrauben u. s. f. möglichst fest zu machen. Am zweckmässigsten ist es immer, hierbei lieber die Leitungsdräthe zusammenzulöthen oder überall so zu verbinden, dass man ihre gut amalgamirten Enden in Quecksilbernäpfchen tauchen lässt. So unbequem der Gebrauch des Quecksilbers auch ist, so ist man doch nur so sicher, stets ganz vollständige und gleichmässige Leitung an den Verbindungsstellen der verschiedenen Leiter zu haben [1]). Ferner muss man darauf achten, dass beim Uebergang der Strom von einem Metall zu einem anderen an der Contactstelle besondere Temperaturänderungen auftreten, die für sich elektromotorische Kräfte erzeugen, welche sich zu den schon vorhandenen addiren und sehr störend wirken können. Durch Anwendung schwacher und möglichst kurze Zeit andauernder Ströme und wiederholte Versuche mit abwechselnd gerichteten Strömen kann dieser störende Einfluss mög-

[1]) Mousson, Neue schweizerische Denkschriften Bd. XIV, S. 21. 1855*.

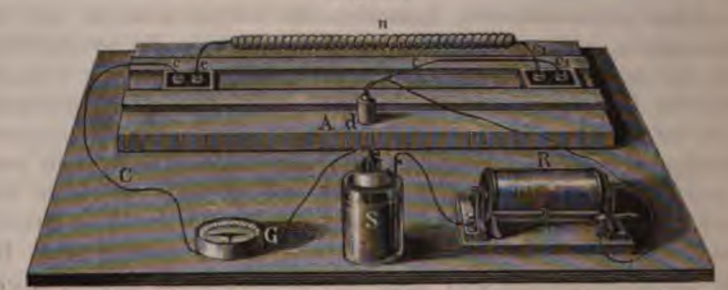
verringert werden [1]). Ferner sind Inductionswirkungen in parallel den Theilen der Leitung zu vermeiden. Auch muss man sehr sorgdarauf achten, dass die Magnetnadel des in den Stromkreis einılteten strommessenden Apparates, der Tangentenbussole oder des ıometers, nicht etwa durch den Strom, welcher die verschiedenen der zu diesen Apparaten führenden und während der Versuche lerten Leitung durchfliesst, abgelenkt werde, und diese Einwirkung a der des Stromtheils addirt, welcher die Dräthe der Messapparate telbar durchläuft. Um dies zu vermeiden, verbindet man nach afstellung der Apparate die zu dem Messapparate führenden Leilräthe dicht vor demselben direct mit einander, und ändert die ıg ab, wie es bei den späteren Versuchen geschehen soll. Die des Messapparates darf dann ihre Stellung nicht verändern. Zu ı Zwecke müssen die zum Messapparat hin und zurück führenden ıgsdräthe möglichst lang sein und parallel neben einander hin-, und die übrigen unsymmetrischen Theile des Apparates möglichst ron dem Messapparat entfernt sein. — Auch abgesehen von diesen ɜrigkeiten ist dennoch die Bestimmung der Widerstände nur in sehr ɜn Fällen leicht und sicher auszuführen, z. B. bei festen Körpern, ɜn u. s. f., nicht aber bei Flüssigkeiten, welche durch den sie durchıden galvanischen Strom zersetzt werden, und an den begrenzensten Leitern Substanzen absondern, welche theils elektromotorisch dieselben wirken, „dieselben polarisiren", theils andere Widerstände ·n, wie der untersuchte Körper, und so die im Stromkreis ursprüngırhandenen elektromotorischen Kräfte und Widerstände verändern. daher nöthig, diese Fehlerquellen, welche von der Intensität des al wirkenden Stromes u. s. f. abhängen, bei den Bestimmungen des ɜtandes zu vermeiden oder wenigstens ihren Einfluss möglichst zu .ren.

163 uerst ist es erforderlich, die Rheostaten zu graduiren, d. h. den ɜtand der einzelnen Theile ihres Drathes in Normaleinheiten zu men. Die hierzu verwendeten Methoden sind im Allgemeinen diewie die Methoden zur Bestimmung des Widerstandes fester Kör§. 164 u. f. und §. 185 u. f.). Für die Graduirung der Rheostaten l bis 84 eignet sich auch ganz gut die folgende directe Methode: uf einem Brett A, Fig. 89 (a. f. S.) bewegen sich zwischen zwei Holzzwei Brettchen, auf welche etwa 1ctm dicke Kupferbleche von 4ctm und 2ctm Breite geschraubt sind. Jedes derselben trägt zwei kupferne, amalgamirte Quecksilbernäpfe c, c_1 und e, e_1. In die Quecksilber$e$ und e_1 werden die Enden zweier (1ctm) dicker kupferner Bügel ·gt, welche mit den Enden eines Drathes fest verlöthet sind, der

[1]) Vgl. auch Haug, Silliman, Americ. J. Vol. XLVII, Nov. 1868, Vol. XLVIII, ɜ7*.

mit seinen leitenden Bügeln mit der den Messungen zu Grunde gelegten Normaleinheit der Widerstände verglichen ist.

Fig. 89.



Zur Graduirung des Rheostaten *R* verbindet man den einen Pol einer constanten Säule *S* mit dem Galvanometer *G* (zweckmässig einem Spiegelgalvanometer mit starker Dämpfung), und dieses durch den Kupferdrath *C* mit dem Quecksilbernapf *c*. Der andere Pol der Säule wird mit dem Rheostaten *R*, und dieser mit dem auf dem Brett *A* befindlichen Quecksilbernapf *d* verbunden. Ein starker Kupferdrath *r* dient zur Verbindung des Quecksilbernapfes *d* mit dem Quecksilbernapf c_1. Man stellt zuerst den Rheostaten auf Null, dass der Drath desselben nicht vom Strome durchflossen wird, und notirt am Galvanometer *G* den Ausschlag. Nun legt man den Drath *r* um, dass er den Napf *d* mit dem Napf *c* verbindet. Hierdurch ist der Normaldrath *n* zwischen *c* und c_1 aus dem Stromkreise ausgeschaltet. Man fügt nun in die Schliessung ein so langes Stück von dem Drathe des Rheostaten ein, dass der Ausschlag am Galvanometer genau der frühere wird. Dann ist der Widerstand der eingeschalteten Länge des Rheostatendrathes gleich dem des Normaldrathes. Durch nochmalige Einstellung des Rheostaten auf Null und Umlegen des Drathes *r* nach c_1 überzeugt man sich, dass der Ausschlag des Galvanometers derselbe ist, wie vorher, also die Intensität des Stromes sich während der Dauer des Versuches nicht geändert hat. Man stellt jetzt den Rheostaten so, dass ein kleines Ende seines Drathes, z. B. ein Decimeter sich in dem Stromkreise befindet, und legt Drath *r* wieder zwischen *d* und c_1. Man schaltet dadurch von Neuem den Normaldrath in den Stromkreis ein. Die Intensität des Stromes wird wieder notirt, sodann der Drath *r* umgelegt, und durch neue Einschaltung einer Länge des Rheostatendrathes die Intensität auf das Frühere gebracht. So kann man unter Beachtung der §. 162 angegebenen Vorsichtsmaassregeln nach einander die Widerstände der verschiedenen Theile des Drathes des Rheostaten mit denen des Normaldrathes vergleichen.

Hierbei ist stets der Widerstand der Stücke der Kupferplatten von den Quecksilbernäpfen *c* und c_1 an bis zu den Austrittsstellen des Normaldrathes aus den Quecksilbernäpfen *c* und c_1 gegen den Widerstand des

tzteren vernachlässigt, was wegen ihrer guten Leitungsfähigkeit und icke wohl geschehen kann. Will man dies nicht, so fügt man statt des enutzten Normaldrathes in einer zweiten Beobachtungsreihe ein n mal so unges Stück desselben zwischen die Quecksilbernäpfe c und c_1 ein, und macht, indem man von den gleichen Einstellungen des Rheostaten ausgeht, wie vorher, dieselben Beobachtungen; dann entspricht die Differenz e zweier correspondirender Einstellungen des Rheostaten in den beiden Beobachtungsreihen der Differenz der Widerstände der beiden eingeschalteten Enden des Normaldrathes.

Nach dieser Graduirung kann man den Rheostaten zur Bestimmung ler Widerstände benutzen.

Ueber die Herstellung der Normalwiderstände, Copieen und Multipla lerselben s. §. 182 u. f.

II. Bestimmung des Widerstandes fester Körper.

Wir betrachten zuerst die verschiedenen Methoden zur Bestimmung **164** es Leitungswiderstandes fester Körper, welche man wo möglich in Drathorm anwendet.

I. Man leitet den Strom einer constanten Säule durch eine Tangenenbussole und bestimmt seine Intensität I durch die Ablenkung der adel der Tangentenbussole. Sodann schaltet man in den Schliessungseis den zu untersuchenden Drath ein, und bestimmt wieder die Intentät I_1.

Ist E die elektromotorische Kraft der Säule, R der Widerstand derlben und des Galvanometerdrathes zusammen, r der Widerstand des zu itersuchenden Drathes, so ist

$$I = \frac{E}{R};\; I_1 = \frac{E}{R + r},$$

oraus

$$r = R\,\frac{(I - I_1)}{I_1}.$$

Macht man dieselbe Bestimmung bei einem Normaldrath vom Widerund r_0, und erhält man bei Einschaltung desselben die Intensität I_0, so ist

$$r_0 = R\,\frac{(I - I_0)}{I_0},$$

so

$$r = r_0\,\frac{(I - I_1)\,I_0}{(I - I_0)\,I_1}.$$

Bei dieser Methode muss man alle §. 162 erwähnten Vorsichtsmaassgeln anwenden.

16*

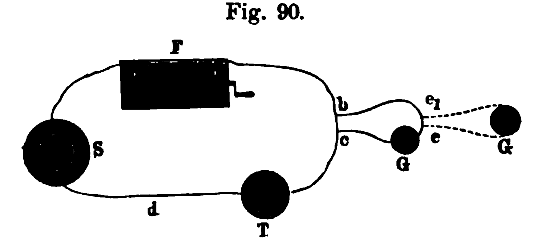
165 Eine Abänderung der Methode ist von Bosscha[1]) angegeben.

Man schliesst die Säule S (Fig. 90) durch einen Drath dbc, in den man eine Tangentenbussole T und einen Rheostat F einfügt. Zwischen b und c wird eine Zweigleitung bec angebracht, in die das Galvanometer G eingeschlossen ist. Es sei die Intensität des Stromes in dbc gleich I, in dem Zweige bec gleich i_b; der Widerstand des Theiles bc der Hauptleitung sei a, der des Zweiges bec gleich b, so ist:

$$i_b = \frac{a}{a+b} I \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 1)$$

Fügt man jetzt in den Zweig bec Dräthe vom Widerstand r_1 und r_2 ein und vermindert durch Einstellung des Rheostaten F den Widerstand

Fig. 90.



der Hauptleitung so lange, bis die Intensität des Stromes in der Nebenleitung jedesmal wieder i_b ist, so sei nun die jedesmalige Intensität des Stromes in der Hauptleitung I_1 oder I_2. Dann ist:

$$i_b = \frac{a}{a+b+r_1} I_1 = \frac{a}{a+b+r_2} I_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 2)$$

woraus sich mit Berücksichtigung der Gleichung 1) ergiebt:

$$r_2 = r_1 \left(\frac{I_2 - I}{I_1 - I}\right).$$

Man kann also auf diese Weise die Widerstände r_1 und r_2 mit einander vergleichen.

Schaltet man die Dräthe noch hinter einander oder neben einander zusammen in die Zweigleitung ein und beobachtet unter gleichen Verhältnissen in der Hauptleitung die Intensitäten I_3 und I_4, so ergiebt sich auch:

$$r_2 = r_1 \frac{I_3 - I_1}{I_3 - I_2} = r_1 \sqrt{\frac{I_2 - I_4}{I_1 - I_4}}.$$

Die Versuche werden um so genauer ausfallen, je kleiner der Widerstand b der Zweigleitung gegen den Widerstand r_1 und r_2 ist. Statt daher in erstere direct ein Galvanometer mit längerem Drath einzufügen, verbindet man die Elektroden desselben nach Schröder van der Kolk mit zwei sehr nahe aneinander liegenden Punkten e und e_1 der Zweigleitung (Fig. 90). Man kann dann den Widerstand des Stückes ee_1 gegen

[1]) Schröder van der Kolk, Dissertation. Utrecht*; Pogg. Ann. Bd. CX, S. 452. 1860*.

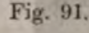
den des Galvanometers vernachlässigen und die Formel bleibt ungeändert, wenn man jedesmal den Ausschlag des Galvanometers durch den Rheostat F auf denselben Werth zurückführt. Man kann mit dieser Methode leicht eine Genauigkeit von $^1/_{1000}$ erreichen, welche weit ausserhalb der Grenzen der sonstigen störenden Einflüsse liegt.

Eine Abänderung dieses Verfahrens, welche bei Messung sehr ungleicher Widerstände noch genauere Resultate ergiebt, ist von Sicks[1]) angegeben. Man fügt dann die Tangentenbussole, sowie die zu vergleichenden Widerstände r_1 und r_2 nach einander in den Zweig bc ein und bringt jedesmal den Ausschlag des Galvanometers auf denselben Werth. Sind die Stromintensitäten ohne Einfügung derselben und mit denselben I, I_1 und I_2, so ist:

$$\frac{r_2}{r_1} = \frac{I_1\,(I - I_2)}{I_2\,(I - I_1)}.$$

166 Bei den beschriebenen Methoden der Widerstandsbestimmung muss man genau graduirte Apparate zur Messung der Stromintensität anwenden und ist also von allen bei ihrer Graduirung vorkommenden Fehlerquellen abhängig. Man entgeht dieser Unsicherheit bei der folgenden Methode:

II. Man benutzt den §. 163 beschriebenen Apparat (Fig. 91). Man schaltet den zu untersuchenden Körper, einen Drath, zwischen die Queck-


Fig. 91.



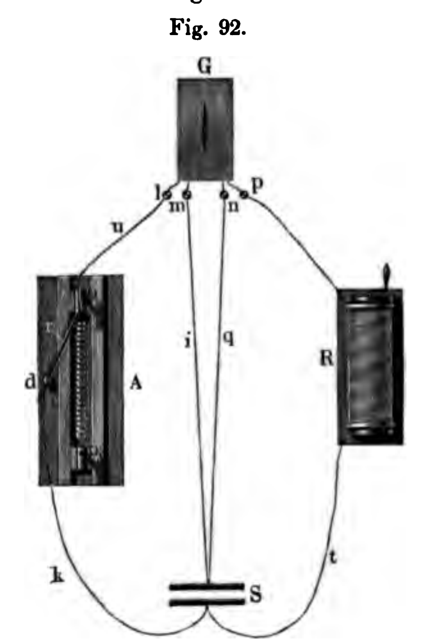
silbernäpfe e und e_1 an Stelle des Normaldrathes ein. Hierzu werden die Enden desselben mit zwei kurzen, etwa 1^{ctm} dicken Kupferbügeln verlöthet, welche mit ihren freien amalgamirten Enden in die Näpfe e und e_1 eintauchen, oder auch nur mit den Kupferbügeln zusammengeschraubt. Zu dem Ende werden in die Enden derselben Löcher gebohrt, in welche der zu untersuchende Drath gerade hineinpasst, und nun der letztere durch eine seitlich hineingeschraubte Schraube in den Löchern festgehalten. Man legt nun Drath r in e_1 ein und bestimmt die Intensität des Stromes. Sodann legt man Drath r nach Napf e um und bringt durch Verstellung des Rheostaten den Strom auf die vorige Intensität. Der

[1]) Sicks, Pogg. Ann. Bd. CXXXVII, S. 156. 1869*.

Widerstand des untersuchten Drathes ist dann gleich dem Widerstande der eingeschalteten Länge des Rheostatendrathes. Man kann auch hier entweder den Widerstand der Hülsen vernachlässigen, oder nach Vergleichung zweier verschieden langer Stücke des untersuchten Drathes mit dem Rheostatendrath den Widerstand der Differenz der Längen beider Stücke der Differenz der eingeschalteten Rheostatenlängen gleich setzen. Durch Wiederholung desselben Verfahrens kann man unter Beachtung der §. 162 erwähnten Umstände den störenden Einfluss etwaiger Aenderungen der Intensität des Stromes während der Versuche eliminiren.

167 III. Man bedient sich eines Differentialgalvanometers G (Fig. 92), in welchem zwei gleiche Dräthe lm und np parallel neben einander um die Magnetnadel gewickelt sind. Die Enden der Dräthe seien mit den Klemmschrauben l, m, n, p verbunden. Man verbindet die Schrauben m und n durch die Dräthe i und q mit dem einen Pol der Säule S. Von dem anderen Pol gehen zwei Drathleitungen k und t aus. Die eine t führt zum Rheostaten R, und von da zur Klemme p; die andere k zu einem Apparat A, in welchem man den zu untersuchenden Drath beliebig in die Schliessung ein- und ausschalten kann. Man kann hierzu den Apparat (Fig. 91) verwenden. Der Drath k wird zum Quecksilbernapf d geführt. Von diesem geht der Drath r zum Quecksilbernapf o, und von da ein Drath u weiter zur Klemme l. Es theilt sich der Strom der Säule hier in zwei Theile, von denen der eine durch den Drathhalter A und den einen Galvanometerdrath zwischen den Klemmen l und m, der andere durch den Rheostaten R und den Galvanometerdrath zwischen n und p fliesst.

Fig. 92.



Durch Einstellen des Rheostaten kann man bewirken, dass in beiden Stromkreisen der gesammte Widerstand, und mithin die Intensität des Stromes vollkommen gleich ist. Es hebt sich dann die Wirkung dieser beiden Theile des Stromes auf die Nadel des Galvanometers völlig auf, die Nadel bleibt in ihrer Ruhelage. Schaltet man jetzt den zu untersuchenden Drath durch Umlegen des Drathes r in den Napf o_1 in den Kreis klm ein, so vermindert sich die Intensität des Stromes in demsel-

ben, die Nadel des Galvanometers schlägt in Folge der überwiegenden Wirkung des Stromes im anderen Kreise $qnpRt$ aus. Schaltet man jetzt in diesen Kreis durch Einstellen des Rheostaten eine solche Drathlänge ein, dass die Nadel wieder auf Null kommt, so muss der Widerstand dieser Drathlänge gleich dem des untersuchten Drathes sein.

Will man auch bei dieser, wie bei der zweiten Methode, die Widerstände verschiedener Längen des untersuchten Drathes mit denen des Rheostaten vergleichen, so kann man, nach E. Becquerel[1]), den Drath in einer Länge von etwa $1{,}5^m$ horizontal zwischen zwei kupfernen Klemmen ausspannen. Auf einem unter dem Drath liegenden getheilten Lineal verschiebt sich dann eine dritte isolirte Klemme, in die man den Drath an verschiedenen Stellen einspannen kann. Man verbindet eine der Endklemmen und die verschiebbare Klemme mit den entsprechenden Leitungsdräthen k und u.

Bei dieser Methode wird vorausgesetzt, dass die, die beiden Dräthe des Galvanometers durchfliessenden Ströme bei gleicher Intensität eine gleiche ablenkende Wirkung auf die Nadel des Galvanometers ausüben. Um dies zu erreichen, formt man zweckmässig nach Hankel[2]) die Drathwindungen zu einem grossen Kreise von etwa 1 Meter Durchmesser, in dessen Mitte die Magnetnadel schwebt.

Diese Methode ist in etwas veränderter Form vielfach von E. Becquerel angewandt worden.

Sind die durch beide Windungsreihen des Multiplicators auf die Nadel ausgeübten Drehungsmomente und die Widerstände derselben nicht gleich, so dass z. B., wenn durch Einschaltung eines angemessenen Widerstandes in die eine Schliessung eine Einstellung der Nadel auf Null hervorgerufen ist, dieselbe bei Einschaltung des Normaldrathes und des ihm an Widerstand gleichen, zu untersuchenden Drathes in beide Zweige einen Ausschlag zeigt; so kann man doch die Gleichheit der Widerstände beider Dräthe untersuchen, wenn man sie mit einander vertauscht und so wiederum in die Schliessungen einführt. Der Ausschlag der Nadel muss sich dann nicht ändern. Indess können auch bei dieser Umschaltung durch die Aenderung der Verbindungen manche Ungenauigkeiten entstehen.

Nennen wir die zu vergleichenden Widerstände a und b, die Widerstände der beiden Windungsreihen des Multiplicators mit ihren Zuleitungsdräthen α und β, den Widerstand der die Kette enthaltenden unverzweigten Schliessung r, die elektromotorische Kraft der Kette e, das von dem Strome Eins in beiden Windungsreihen auf die Nadel ausgeübte Drehungsmoment m und n, die Ablenkungen der Nadel, wenn a und b in dem einen oder anderen Sinne eingeschaltet sind, A_{ab} und A_{ba}, so ist:

$$A_{ab} = \frac{m(b+\beta) - n(a+\alpha)}{r(a+\alpha+b+\beta) + (a+\alpha)(b+\beta)}\, e$$

---

[1]) E. Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. [3], T. XVII, p. 242. 1846*. — [2]) Hankel, Pogg. Ann. Bd. LXIX, S. 256. 1846*.

$$A_{ba} = \frac{m(a+\beta) - n(b+\alpha)}{r(a+\alpha+b+\beta)+(b+\alpha)(a+\beta)}\, e.$$

Soll nun $A_{ab} = A_{ba}$ sein, so folgt direct, dass $b = a$ sein muss[1]).

Am zweckmässigsten würde man indess den zu untersuchenden Drath a in den Kreis der einen Windungsreihe einschalten und durch Einfügung eines anderen Drathes in die andere Windungsreihe die Nadel auf Null bringen, sodann den Drath a entfernen und direct durch ein, ihm an Widerstand gleiches Ende des Rheostatendrathes ersetzen, so dass wiederum der Ausschlag Null wäre.

Die beschriebenen Methoden der Widerstandsbestimmungen mittelst des Differentialgalvanometers bieten den Vortheil, dass jede Aenderung der elektromotorischen Kraft und des Widerstandes der Säule während des Versuches auf das Resultat ohne Einfluss ist.

Dieser Vorzug fällt fort, und man hat im Gegentheil eine doppelte Fehlerquelle, wenn man, statt den Strom einer Säule zwischen beiden Leitungen zu theilen, die Ströme zweier gesonderter Säulen von möglichst gleicher elektromotorischer Kraft, z. B. zweier gleicher Thermoelemente in entgegengesetzter Richtung durch dieselben leitet, die Intensitäten vor Einschaltung des untersuchten Drathes durch Probiren in beiden Leitungen ausgleicht, dann in die eine Leitung den Drath einschaltet und in die andere eine Länge des Rheostatendrathes einfügt, welche die beiderseitigen Intensitäten wieder gleich macht (Pouillet).

167 a. Für praktische Zwecke hat W. Siemens[2]) einen auf demselben Princip beruhenden einfachen Widerstandsmesser construirt, bestehend aus einem, zwischen Leitrollen auf einem Schlitten beweglichen Messingstab mm_1 (Fig. 93), welcher zwei gleiche und parallele Drathrollen h und h_1 trägt, zwischen denen eine Magnetnadel ns aufgestellt ist. Der Stab drückt mit einem Achatknopf k gegen eine schräge, gerade oder kreisförmig gebogene Schiene cc_1, die durch einen Trieb und eine Zahnstange an der Theilung dd^1 hin- und hergeschoben werden kann. Die beiden Spiralen hh_1 sind wie in Fig. 93 mit der Säule E verbunden. Ist ein Widerstand x, z. B. von Telegraphenkabeln, zu messen, so kann man an Stelle von r Widerstandsetalons einsetzen, bis die Nadel auf Null steht. Man kann auch auf diese Weise sehr leicht bestimmen, ob Copieen von Normaletalons den letzteren gleich sind. Bleibt die Nadel hierbei nicht auf Null, so muss man, um sie auf Null zu bringen, den Stab ss_1 mit den Rollen verschieben und kann dann auf empirischem Wege den Unterschied von r und x aus der Verschiebung bestimmen.

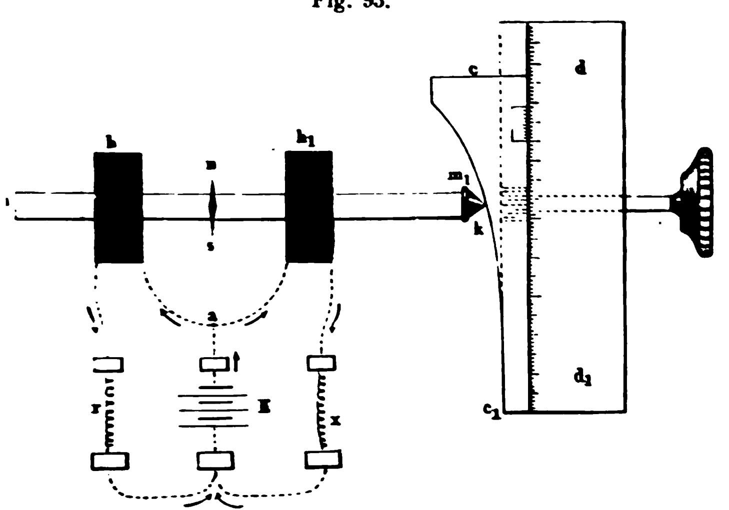
Fleeming Jenkin[3]) wendet hierbei zwei gleiche, in einem rechten Winkel gekreuzte, verticale Drathringe an, wie sie bei der Tangentenbussole gebraucht werden, in deren Mitte die Magnetnadel hängt. Theilt

---

[1]) W. Weber, Zur Galvanometrie. Abh. d. Göttinger Ges. Bd. X, S. 65*. — [2]) W. Siemens, Repert. Brit. Assoc. 1867. p. 479*. Brix, Zeitschr. Bd. XIV, p. 76. 1867*. — [3]) Fl. Jenkin, Repert. Brit. Assoc. 1867. p. 481*.

einen Strom so, dass er durch beide Ringe in entgegengesetzter Richfliesst und in beiden Zweigen den Widerstand R findet, so müssen

Fig. 93.



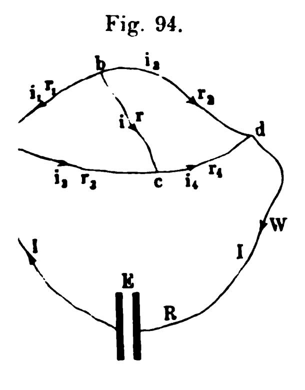
benen beider Ringe mit dem magnetischen Meridian den Winkel $\pm 45^0$ n, damit die Nadel auf Null steht. Ist in den einen Zweig der Wider- l x, in den anderen der Normalwiderstand r eingeschaltet, und muss die Ringe so drehen, dass sie resp. die Winkel α und $90 - \alpha$ mit magnetischen Meridian machen, wenn die Nadel in Ruhe steht, so venn W den Widerstand der Drathringe bezeichnet,

$$W + x = (W + r)\, tg\, \varphi.$$

Bestehen die Drathringe aus sehr dickem Kupferdrath und sind übert die Widerstände der sonstigen Leitungen gegen x und r zu verässigen, so ist

$$x = r\, tg\, \varphi.$$

Fig. 94.



168 Während die ersten Methoden vorzüglich zur Bestimmung von Widerständen von Körpern dienen können, welche gegen die schon vor ihrer Einführung in den Stromkreis vorhandenen Widerstände nicht zu klein sind und daher bei ihrer Einschaltung eine nicht zu unbedeutende Aenderung der Stromintensität bewirken, ist die folgende, im Princip von Wheatstone[1]) angegebene Methode, wie in jenen Fällen, so auch bei Bestimmung des Widerstandes von

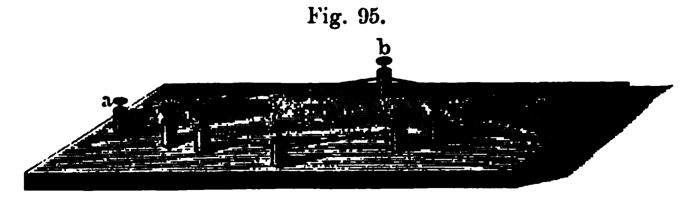
[1]) Wheatstone, Phil. Transact. 1843. T. II, p. 323*; Pogg. Ann. Bd. LXII, S. 535*.

Körpern von geringem Widerstande sehr empfehlenswerth. Dieselbe beruht auf der §. 110 beschriebenen Stromverzweigung.

Schaltet man zwei Widerstände von bekanntem Verhältniss 1 : *n* in die beiden Zweige *ac* und *cd* (Fig. 94) ein, den zu untersuchenden Widerstand in den Zweig *ab*, einen Rheostaten in *bd*, fügt in den Brückendrath *bc* ein Galvanometer ein, und ändert die Rheostatenlänge ab, bis die Nadel des Galvanometers keinen Ausschlag mehr giebt, also in der Brücke kein Strom fliesst, so muss die Rheostatenlänge ebenfalls die *n* fache des Widerstandes des zu untersuchenden Körpers betragen, wenn die sonstigen Widerstände in den Zweigen *ac*, *cd*, *ab*, *bd* verschwindend klein sind.

a. Wheatstone selbst führt die Messungen mittelst seines Differential-Widerstandsmessers nach dieser Methode in folgender Art aus. Auf einem Brett *A* (Fig. 95) sind die vier Klemmschrauben *a*, *b*, *c*, *d* in

Fig. 95.



gleichen Abständen an den Ecken eines Parallelogrammes aufgestellt. Zwischen *a* und *c* stehen noch die Klemmschrauben *e* und *f*, zwischen *c* und *d* die Klemmschrauben *g* und *h* in gleichem Abstande. Die Klemmschrauben *d* und *b*, *b* und *a*, *a* und *e*, *f* und *c*, *c* und *g*, *h* und *d* sind mit einander so verbunden, dass die Widerstände der Dräthe *ab* und *bd*, $ae + fc$ und $cg + hd$ gleich sind. *a* und *d* werden mit den Polen der Säule, *b* und *c* mit den Enden des Galvanometerdrathes verbunden. Schaltet man zwischen *e* und *f* den zu untersuchenden Drath, zwischen *g* und *h* den Rheostaten ein, so muss der Widerstand des ersteren dem der eingefügten Drathwindungen des letzteren gleich sein, wenn die Nadel des Galvanometers auf Null steht.

b. Svanberg[1]) dagegen verbindet bei seinem Verfahren die Pole der Säule mit den Klemmen *c* und *b*, das Galvanometer mit *a* und *d*, und schaltet wieder zwischen *e* und *f* den zu untersuchenden Drath, zwischen *g* und *h* den Rheostaten ein. Es müssen dann wiederum die Widerstände in den Zweigen *aefc* und *cghd* gleich sein, wenn die Nadel des Galvanometers auf Null steht. Um eine bedeutende Empfindlichkeit des Apparates zu erzielen, müssten eigentlich die Widerstände *ab* und *bd*, wie die Rechnung ergiebt, bei der Messung verschiedener Widerstände verschieden gross genommen werden. Da dies nicht gut ausführbar ist, ist es zweckdienlich, dieselben etwas gross zu wählen[2]).

Ebenso gut könnte man bei den beiden Methoden von Wheatstone

[1]) Svanberg, Pogg. Ann. Bd. LXXXIV, S. 411. 1857*. — [2]) Vergl. auch Mousson, Neue schweizerische Denkschriften Bd. XIV, S. 11. 1855*.

und **Svanberg** den Dräthen ab und bd, sowie $ae + fc$ und $cg + hd$ ein bestimmtes Verhältniss ihrer Widerstände, z. B. $1 : n$ geben, wo dann der Rheostat zwischen g und h stets den $n$fachen Widerstand des untersuchten Drathes zwischen e und f hat. — Besser würde man die Dräthe ae, fc, cg und hd so dick und von so gut leitendem Metalle, z. B. Kupfer, nehmen, dass ihre Widerstände gegen die zwischen e und f und g und h eingeschalteten Dräthe zu vernachlässigen wären.

169 c. Zweckmässiger ordnet man die **Wheatstone**'sche Drathcombination jetzt fast immer nach folgendem Schema an. Man bedient sich eines Rheostaten, der nur aus einem, zwischen den beiden kupfernen Klemmen c und e ausgespannten, etwa 1^m langen Platindrathe (Fig. 96) besteht, an welchem ein oben schwach abgerundeter und mit einem Platindrath ein-

Fig. 96.



gelegter Steg s von Messingblech schleift, der auf einer, unter dem Drath befindlichen Theilung verschiebbar ist, und unten eine Klemmschraube trägt. Die Längen des Rheostatendrathes zwischen c und s und e und s sind genau zu messen. Man kann hierzu den §. 159 beschriebenen Rheostaten nach Entfernung des einen Drathes und Ersetzung des Quecksilberkastens durch den Steg s verwenden. Man verbindet die Pole einer Säule A durch Leitungsdräthe mit den Klemmen c und e. Zugleich verbindet man die Klemme c mit dem auf eine zweckmässige Weise eingespannten, zu untersuchenden Drath a und die Klemme e mit dem Normaldrath n. Die anderen Enden der Dräthe a und n werden mit dem einen Ende o des Drathes eines Galvanometers G verbunden, dessen anderes Ende mit der Klemmschraube des Steges s vereint wird. Die Verbindungen von a mit c und o und von n mit c und o werden durch so dicke Kupferdräthe oder Kupferbleche hergestellt, dass der Widerstand der letzteren gegen den von a und n vernachlässigt werden kann. Der Strom der Säule verzweigt sich hier, wie es in §. 110 angegeben ist. Bringt man es durch Verschieben des Steges s dahin, dass die Nadel des Galvanometers keinen Ausschlag zeigt, so verhalten sich die Widerstände der Zweige cs und es wie die der Zweige cao und one.

170 In genauerer Ausführung nimmt der zu dieser Drathcombination (welche häufig als die **Kirchhoff-Wheatstone**'sche bezeichnet wird) verwendete Rheostat etwa folgende Gestalt an.

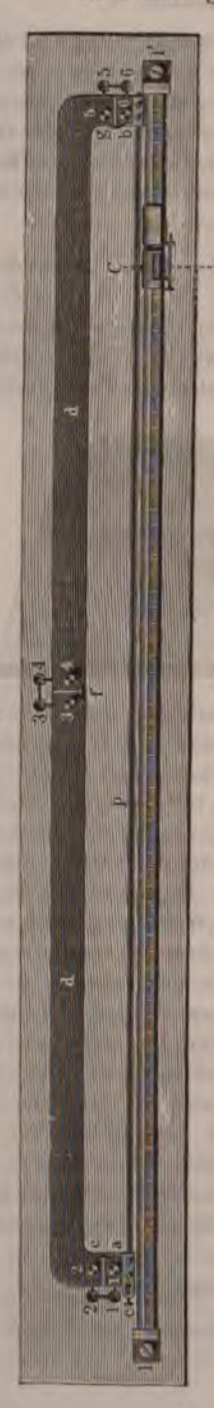


Fig. 97.

Auf einem Brett Fig. 97 ist ein Platindrath von etwa 1^{mm} Dicke und $1{,}2^{m}$ Länge zwischen zwei Kupferplatten *a* und *b* von etwa 1^{ctm} Dicke gespannt [1]). An der Platte *b* ist er direct durch eine aufgeschraubte Kupferplatte befestigt; an der Platte *a* ebenso, nachdem er durch eine Schraube *c* genügend gespannt ist. Der Drath *p* ruht auf einem Streifen von Hartgummi. Die beiden Kupferplatten *a* und *b* sind durch einen 3^{ctm} breiten und 1^{ctm} dicken Kupferstreifen *d* mit einander verbunden, der indess bei *e*, *f* und *g* durchschnitten ist. Die einzelnen Theile desselben sind durch Elfenbeinplatten aus einander gehalten. Die Kupferplatten *a* und *b*, sowie die Theile *ef*, *fg* des Kupferstreifens tragen an den Trennungsstellen Klemmschrauben 1 — 6, und sind ebendaselbst mittelst eingeschraubter und eingelötheter, 6^{mm} dicker Kupferdräthe mit den Quecksilbernäpfen 1 — 6 verbunden, durch welche vermittelst eingelegter Bügel von 6^{mm} dickem, unten amalgamirtem Kupferdrath die Verbindung der Stücke beliebig hergestellt werden kann. Neben dem Platindrath *p* befindet sich auf zwei etwa 4^{ctm} hohen, festen, rechtwinklig gebogenen und mit Klemmschrauben versehenen Messinglagern ll_1 ein dem Drath paralleles, in Millimeter getheiltes Messingprisma, auf

Fig. 98.

---

[1]) Nach Matthiessen*) wählt man den Drath zweckmässig aus einer Legirung von 85 Proc. Platin und 15 Proc. Iridium, die sich an der Luft nicht oxydirt, durch Quecksilber nicht amalgamirt wird und ihre Leitungsfähigkeit mit Erhöhung der Temperatur nur wenig ändert.

) Matthiessen, Repert. Brit. Assoc. 1860, p. 353.

elchem sich ein, durch eine Mikrometerschraube einstellbarer Messinghlitten *D* verschieben lässt. Derselbe trägt über dem Platindrath *p* eine rticale Messinghülse *z* (Fig. 98) von etwa 4^{mm} Durchmesser. In dieser sst sich ein verticaler Messingdrath *h* verschieben, der durch einen tift, welcher in einem seitlichen Schlitz *s* der Hülse *z* läuft, an der rehung gehindert ist. Der Drath *h* trägt oben einen Elfenbeinnopf *k* und wird durch eine Feder nach oben gehalten. Unten trägt er inen kleinen Messingbügel *i*, in dem ein, gegen die Richtung des Drathes senkrechter, 1^{mm} dicker Platindrath *q* straff ausgespannt ist. Zwischen lem Bügel und dem Drath *q* ist eine dünne Elfenbeinplatte eingelegt, lie nur an der mittleren Stelle über dem Drath *q* ein wenig ausgefeilt st, so dass beim Hinabdrücken des Knopfes *k* der Drath *q* den Drath *p* rei berührt [1]).

Um zwei Widerstände mit einander zu vergleichen, verbindet nan ihre einen Enden direct mit einander und legt ihre anderen Enden n die Quecksilbernäpfe 3 und 4 ein, aus denen man, ebenso wie aus den Klemmschrauben 3 und 4, die verbindenden Kupferbügel entfernt hat. Dagegen verbindet man die Quecksilbernäpfe 1, 2 und 5, 6 mit einander. Man verbindet nun, abweichend von der §. 169 angeführten Anordnung, lie beiden Quecksilbernäpfe 3 und 4 mit dem Galvanometer (einer Spiegelbussole), um die Verbindung mit diesem immer unverändert zu erhalen; die Pole der Säule aber mit dem Verbindungspunkt der zu vergleichenden Widerstände und einer der beiden Klemmschrauben l oder l_1. Man verschiebt den Schlitten *D* so lange, bis beim Hinunterdrücken des Drathes *h* das Galvanometer keinen Strom angiebt; dann verhalten sich ie zu vergleichenden Widerstände wie die Abschnitte des Platindrathes *p*, on dem Drath *q* an bis zu den Kupferstücken *a* und *b*. Man stellt dabei nur momentan die Verbindung des Platindrathes *q* mit dem Drath *p* er und vermeidet so jede merkliche störende Erwärmung.

Die Widerstände der Kupferstreifen *acf* und *fgb* sind hier gegen e der beiden Abtheilungen des Platindrathes meist ganz zu vernachssigen. Will man ihre jedenfalls sehr kleinen Widerstände berückchtigen, so kann man auch noch die Quecksilbernäpfe 3 und 4 verbinen, dagegen die nicht verbundenen Enden der zu vergleichenden Widerstände, sowie die Enden des Galvanometerdrathes in die nunmehr nverbundenen Quecksilbernäpfe 1 und 2 oder 5 und 6 einlegen, wobei ann der Widerstand der Kupferstücke auf beiden Seiten ungleich wird nd bestimmt werden kann.

---

[1]) Für gewisse Fälle (Bestimmung elektromotorischer Kräfte) ist es nöthig, die den ab *h* hebende Feder mit einer anderen zu vertauschen, die ihn hinabdrückt. Diese der wird dann zwischen dem Bügel *i* und der Hülse *h* eingesetzt. Um den Stab *h* ch hierbei dauernd nach oben halten zu können, so dass beim Schieben des Schiebers *D* r Drath *q* nicht auf Drath *p* schleift, hat der Schlitz *s* oben eine seitliche Ausfeilung, welche sich bei einer kleinen seitlichen Drehung des Stabes *h* der an demselben festigte, in dem Schlitz *s* laufende Stift einlegt.

Sind die zu vergleichenden Widerstände gleich w_a und w_b, und die Widerstände der Hälften der Kupferstreifen aef und fgb gleich k, sind bei der ersten Einstellung die beiden Theile des Platindrathes p_a und p_b, im zweiten Fall p_α und p_β, so ist im ersten Fall:

$$\frac{w_a}{w_b} = \frac{p_a + k}{p_b + k};$$

im zweiten

$$\frac{w_a}{w_b} = \frac{p_\alpha + 2k}{p_\beta},$$

also

$$(p_a + k)\, p_\beta = (p_\alpha + 2k)\,(p_b + k),$$

woraus sich k berechnen lässt.

Auch kann man die beiden zu vergleichenden Widerstände, statt direct mit den Quecksilbernäpfen 1 und 2 oder 5 und 6, auch durch einen Stromwender damit verbinden, um ihre Stellung mit einander zu vertauschen (vergl. die folgenden Paragraphen).

Für weniger genaue Versuche wird man sich an Stelle der Quecksilbernäpfe 1 bis 6 zu den Verbindungen auch der entsprechenden Klemmschrauben bedienen können.

171 Bei Ausführung der Widerstandsmessungen mit diesem Apparat nach der §. 169 beschriebenen Methode muss man das Verhältniss der beiden Abtheilungen des Drathes des Rheostats, also seine Länge und die seiner einen Abtheilung genau kennen. Die erste Messung hat eine gewisse Schwierigkeit; man kann sie aber umgehen, wenn man die Verbindung des zu messenden Widerstandes w_2 und des Normalwiderstandes w_1 mit den Enden des Rheostatendrahtes durch einen Stromwender umkehrt. Ist die Länge des Rheostatendrathes s, die Länge seiner einen Abtheilung a, wenn die Verbindungen wie in §. 169 oder §. 170 hergestellt sind und das Galvanometer auf Null steht, so ist

$$w_1 : w_2 = a : s - a.$$

Wird w_1 mit w_2 vertauscht und ist nun die Länge a durch eine Länge b zu ersetzen, damit wieder die Nullstellung der Nadel des Galvanometers erreicht wird, so ist

$$w_1 : w_2 = s - b : b,$$

woraus folgt

$$w_1 : w_2 = a : b.$$

Zugleich ist

$$s = a + b.$$

Um hierbei auch noch der genauen Bestimmung des Anfangspunktes der Messung von a und b, also des Anfangspunktes der Theilung des Rheostaten zu entgehen, kann man sich statt des obigen Verhältnisses des identischen

$$w_1 : w_2 : s + (a - b) : s - (a - b)$$

r $w_1 : w_2 = s + d : s - d$ . . . . 1)

ienen, wenn die Differenz $a - b = d$ gesetzt wird.

In dieser Gleichung ist noch der Werth s zu bestimmen. Hierzu gleicht man nacheinander durch den Rheostaten zwei Widerstände und w_2 und ihre Summe $w_1 + w_2$ mit einem dritten Widerstand w, d beobachtet so jedesmal die Werthe $d = d_1$, d_2 und d_{12}. Dann erbt sich bei Elimination der Werthe w, w_1, w_2, aus den drei erhalte- Gleichungen 1) die Gleichung:

$$- s^2(3d_{12} + d_1 + d_2) - s(d_{12}d_1 + d_{12}d_2 + 3d_1d_2) + d_{12}d_1d_2 = 0 \quad 2)$$

raus sich s berechnen lässt, ohne dass man die Widerstände w, w_1, w_2 nt. Sind annähernd diese Widerstände so gewählt, dass $w : w_1 : w_2$ $\sqrt{2} : 1 : 1$, so werden die Werthe d nahe einander gleich und positiv [1]).

Um die Umschaltung der Verbindungen der Widerstände w_1 und w_2 mit dem Rheostat vorzunehmen, hat Siemens und nach ihm Dehms (l. c.) einen besonderen Umschalter angewendet: **172**

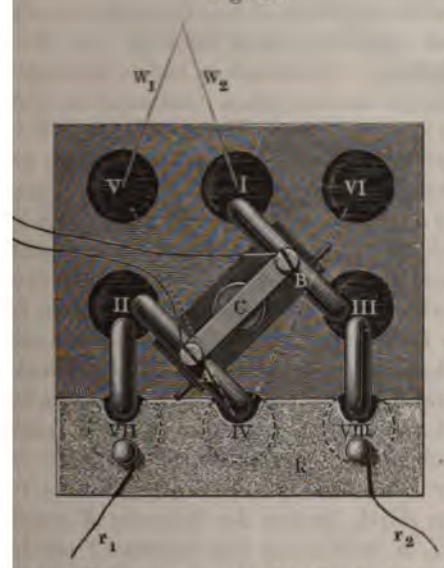


Fig. 99.

In ein Brett von Kammmasse (Fig. 99) sind 6 mit Quecksilber gefüllte Löcher I bis VI eingebohrt. In der Mitte derselben steht eine Elfenbeinaxe, auf der sich ein Arm c von Kammmasse verschiebt, von dem zwei unten verquickte Bügel A und B von 6mm starkem Kupferdrath je nach der Stellung des Armes c in die Löcher II und IV sowie I und III, oder I und II sowie III und IV eintauchen. Die Löcher II und VII sowie III und VIII sind gleichfalls rch starke, unten verquickte Kupferbügel verbunden; ebenso V und IV d VI und IV. An die Bügel A und B sind die zum Galvanometer führden Dräthe angeschraubt; mit V und I werden die einen Enden der zu gleichenden Widerstände w_1 und w_2 vermittelst sehr starker Kupferthe verbunden, ihre anderen Enden sind direct untereinander und mit n einen Pol der Säule in Verbindung. Die Quecksilbernäpfe VII, IV d VIII sind halb durch eine Kautschukplatte k bedeckt, durch welche amalgamirten Enden r_1 r_2 der zum Rheostaten führenden dicken pferdräthe in die Löcher VII und VIII hineingesenkt sind. Steht Arm C, wie in der Figur, so ist das Ende des Widerstandes w_1 mit

[1]) Siemens und Dehms, Brix, Zeitschr. Jahrg. XV, S. 16. 1868*.

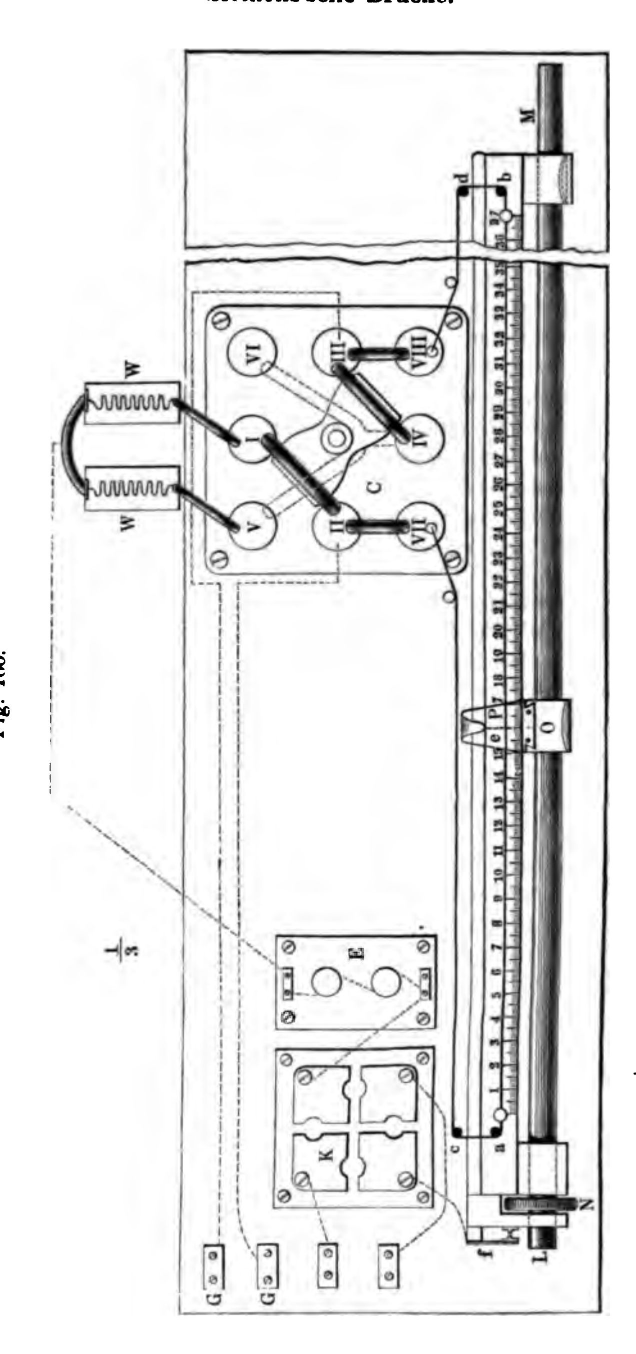
dem Ende r_1 des Rheostatendrahtes verbunden; wird der Bügel um 90° gedreht, so ist r_1 mit w_2 verbunden. Zwei Stahlstifte, die an C angebracht sind und gegen einen in das untere Brett eingeschraubten Stift gegenschlagen, gestatten, diese Drehung sehr sicher vorzunehmen.

173 Da man bei der Paragraph 171 beschriebenen Methode der Widerstandsbestimmung mittelst der Wheatstone'schen Drathcombination nur die Verschiebung d des die Leitung vermittelnden Steges auf dem Messdrath zu messen braucht, genügt es für die meisten Fälle, falls die zu vergleichenden Widerstände nicht sehr viel von einander verschieden sind, nur den mittleren Theil des Messdrathes gerade auszuspannen. Man kann dadurch den Apparat viel kürzer herstellen. In dieser Weise ändert Siemens[1]) die Drathcombination ab, indem er den Messdrath in seinem mittleren Theil zwischen zwei Elfenbeinknöpfchen (Fig. 101) a, b aufgespannt, welche auf einer festen Eisenschiene aufgesetzt sind. Sie werden daselbst durch Siegellack befestigt. Die Enden des Drathes werden um die Knöpfchen c und d gelegt, auf der Kautschukplatte k des im vorigen Paragraph beschriebenen Commutators C mit Paraffin festgekittet und durch starke angelöthete Kupferdräthe mit den Quecksilbernäpfen VII und VIII verbunden. Parallel dem Drath geht durch zwei an der Eisenschiene befestigte Winkelstücke ein runder Messingstab LM von 15^{mm} Durchmesser hindurch, der durch die Schraube N hin- und hergezogen werden kann. Seine Drehung in den Löchern der Schiene wird durch einen Vorsprung verhindert, der sich in eine, der Länge nach daselbst in den Stab gefeilte Nuth einsetzt. Auf dem Stab verschiebt sich ein Messingschieber mit Nonius O, der ein ⊃förmig gebogenes federndes Blech P trägt, zwischen welchem und dem Schieber ein Platindrath e in normaler Richtung gegen Drath ab ausgespannt ist. Durch die Elasticität des Bleches P wird Drath e von unten gegen den Drath ab gegengedrückt. Unter dem Nonius befindet sich eine Theilung, an welcher man die Stellung des Platindrathes e ablesen kann, welche durch directe Verschiebung des Schiebers O oder durch Drehen der Schraube N regulirt wird. Das Ende L des Stabes LM steht durch den Schlüssel f mit dem Stöpselumschalter K in Verbindung, der andererseits mit der Verbindungsstelle der zwei zu vergleichenden Widerstände W und W_1 und mit den Polen der Batterie verbunden ist. Die Widerstände W und W_1 sind an ihren nicht vereinten Enden mit den Löchern V und I des Commutators C durch dicke Kupferdräthe, die Löcher II und III derselben mit dem Galvanometer durch die Klemmen G verbunden.

Zwischen die Löcher II und VII, sowie III und VIII des Commutators werden gleich dicke Kupferbügel gelegt, wenn die zu vergleichenden Widerstände W und W_1 einander nahe gleich sind, sonst kann man den einen Bügel durch einen Drath R von grösseren Widerstand ersetzen. Derselbe wird

---

[1]) Dehms, Brix, Zeitschr. Bd. XIII, S. 259. 1866*.


M
W
W
VI
III
VIII
I
IV
V
II
VII
C
P
O
E
K
N
L
G
G
$\frac{1}{3}$

in der Hälfte zusammengelegt, und beide Hälften werden, ohne einander zu berühren, neben einander (um Inductionsströme zu vermeiden) auf eine erwärmte Paraffinkerze gewunden, sodann mit Paraffin bedeckt und in eine Metallhülse eingeschlossen. Die Enden des Drathes werden mit dicken Kupferdräthen verlöthet, die durch ein Stück Kammmasse hindurchgehen. Dieser Drath verlängert dann einseitig den Messdrath. Durch den Commutator C kann man die Stelle der Widerstände W und W_1 in der Schliessung vertauschen, wobei, wenn sie nicht gleich sind, auch der Drath R mit dem gegenüberliegenden Bügel vertauscht wird. Man stellt jedesmal zuerst den Schieber mit dem Platindrath e ein und schliesst momentan durch Andrücken des Schlüssels f den Strom. Man verschiebt hierbei so lange den Schieber, bis das Galvanometer keinen Strom mehr anzeigt. Um den Einfluss von Thermoströmen zu vermeiden, leitet man dabei durch den Gyrotrop k den Strom der Batterie in abwechselnder Richtung durch den Apparat.

Ein Elektromagnet E, der in den Schliessungskreis der Säule eingeschaltet ist, giebt beim Anziehen seines Ankers durch das dabei erfolgende Geräusch an, ob auch in der That ein Strom durch den Apparat circulirt.

Selbstverständlich werden auch bei Ausführung der Messungen nach diesen Methoden alle Vorsichtsmaassregeln anzuwenden sein, welche wir schon §. 162 erwähnt haben.

In Betreff der Widerstandsmessung nach der beschriebenen Methode mittelst des für praktische Zwecke sehr bequemen Universalgalvanometers von W. Siemens vergl. Thl. II, das Cap. Galvanometer.

173a. Soll die Wheatstone'sche Brücke zu sehr genauen Messungen verwendet werden, bei denen stets nahe gleiche Widerstände, z. B. von Normalwiderstandsmaassen und deren Copieen, verglichen werden, so muss, um möglichst genaue Resultate zu erzielen, das in die Brücke eingefügte Galvanometer einen bestimmten Widerstand besitzen.

Wir wollen in den Gleichungen §. 110 die Werthe

$$r_2 r_3 - r_1 r_4 = a$$
$$(r_1 + r_3)(r_2 + r_4) = b$$
$$(r_1 + r_2 + r_3 + r_4) = s$$

setzen, dann ist die Intensität des Stroms in der Brücke

$$i = \frac{a}{b + rs} I \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 1)$$

Bildet der Drath der Brücke n um einen Magneten gelegte Multiplicatorwindungen, so ist die Wirkung auf den Magnet, wenn k eine Constante ist:

$$M = k \frac{an}{b + rs} I \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 2)$$

Es sei nun der Querschnitt des mit Drath umwickelten Raumes des Multiplicators Q, der Durchmesser des Drathes mit der Umspinnung d, ohne

Umspinnung αd, sein specifischer Widerstand ϱ, ist die Zahl der Windungen n und die mittlere Länge einer Windung λ, so ist

$$n = \frac{Q}{d^2};\; r = 4\,\frac{n\lambda\varrho}{\alpha^2 d^2 \pi}$$

also

$$n = \frac{\alpha}{2}\sqrt{\frac{\pi Q}{\varrho\lambda}}\,\sqrt{r} = C\sqrt{r}$$

wo C einen constanten und leicht zu berechnenden Werth besitzt. Danach ist

$$M = k\,C\,\frac{a\sqrt{r}}{b + rs}\,I.$$

Ist der Brückendrath so eingestellt, dass in demselben der Strom fast völlig verschwunden ist, so kann sich durch eine kleine Aenderung dieser Einstellung die Intensität I des Stromes im Hauptgange kaum ändern, I kann als constant betrachtet werden. Soll dann M ein Maximum sein, so ergiebt sich durch Differentiation:

$$r = \frac{b}{s},\ \text{d. h.}\ r = \frac{(r_1 + r_3)\,(r_2 + r_4)}{r_1 + r_2 + r_3 + r_4}.$$

Der Widerstand des Galvanometers muss also, um das Maximum der Wirkung zu erreichen, gerade so gross sein, wie der Widerstand, den ein bei b und c durch die parallel gestellten Zweige $r_1 + r_3$ und $r_2 + r_4$ geleiteter Strom in letzteren erfahren würde. Ist der Widerstand r bestimmt, so lässt sich aus Gleichung 3) leicht die Zahl der Windungen und die Dicke des Drathes berechnen, da alle Constanten in derselben bestimmt sind[1]).

173b. Sehr zweckmässig bedient man sich bei der Methode mittelst des Differentialgalvanometers und der Wheatstone'schen Brücke zur Erzeugung der Ströme des Weber'schen Inductors (s. Thl. II, das Cap. Induction), bei dessen momentanen und abwechselnd gerichteten Strömen die Erwärmungen der Leitungsdräthe und störenden thermoelektromotorischen Kräfte an den Contactstellen heterogener Leiter fast ganz verschwinden. Man lässt dann die Ströme in ihrer Richtung nach dem Princip der Multiplicationsmethode bei den abwechselnd gerichteten Schwingungen der Magnetnadel des strommessenden Galvanometers alterniren (vergl. die Cap. Tangentenbussole und Galvanometer). Bei Anwendung der Wheatstone'schen Brücke kann man hierbei in den ungetheilten Stromkreis die bifilar aufgehängte Rolle, in die Brücke die feste Rolle eines Bifilar-

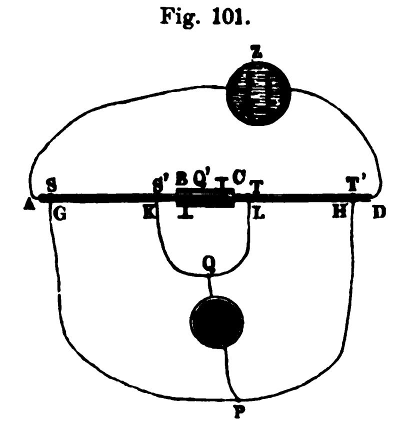
[1]) Schwendler, Pogg. Ann. Bd. CXXX, S. 574. 1867*. Brix, Zeitschr. Bd. XII, S. 77, 1866*; Bd. XIV, S. 32. 1867*. Phil. Mag. [4] Vol. XXXI, p. 364, 1866*; Vol. XXXIII, p. 29, 1867*. Die obige Rechnung ist unter der Voraussetzung geführt, dass die Dicke der Umspinnung des Drathes der Dicke des letzteren proportional ist oder verschwindend dünn ist ($\alpha = 1$). Ist dies nicht der Fall, so treten complicirtere Berechnungen ein (vergl. Schwendler l. c.).

elektrodynamometers (s. Thl. II, das Cap. Elektrodynamik) bringen, bei welcher Verbindung die alternirenden Ströme doch eine einseitige Ablenkung hervorrufen [1]).

174 Bei Messung von sehr geringen Widerständen vermittelst der Wheatstone'schen Drathcombination geben oft die Unregelmässigkeiten der Verbindungen zu Ungenauigkeiten Veranlassung. W. Thomson [2]) schlägt deshalb zu diesen Messungen eine Abänderung jener Drathcombination vor, bei welcher dieselben ohne Einfluss sind, und die im Wesentlichen in Folgendem besteht:

Auf dem Normaldrath CD (Fig. 101) sei TT^1 die Länge, welche als Normalmaass des Widerstandes dient. Auf dem zu untersuchenden Drath AB soll eine Länge SS^1 bestimmt werden, deren Widerstand dem von TT^1 gleich ist, oder zu ihm in einem bestimmten Verhältniss steht. Man verbindet die Enden B und C fest miteinander, z. B. durch eine Klemmschraube, und die Enden A und D mit den Polen der Säule Z. Die Punkte S und T^1 so wie S^1 und T werden durch die Dräthe GPH und KQL miteinander verbunden, deren Enden auf S, S^1, T, T^1 aufgepresst werden. Die Punkte P und Q derselben sind mit einem Galvanometer verbunden. — Wir wollen die Widerstände der einzelnen Zweige der Leitung mit den ihnen entsprechenden Buchstaben bezeichnen. Ist dann der Punkt S so lange verschoben, dass das Galvanometer keinen Ausschlag anzeigt, und ist das Verhältniss der Widerstände

Fig. 101.



$$SGP : PHT^1 = S^1KQ : QLT,$$

so verhält sich auch

$$SGP : PHT^1 = SS^1 : TT^1.$$

Sind nun die Widerstände der Leiter GPH und KQL in ihren einzelnen Theilen so gross, dass die Widerstände der Verbindungsstellen SG, S^1K, TL, T^1H dagegen zu vernachlässigen sind, so verhält sich auch $SS^1 : TT^1 = GP : PH = KQ : QL$. — Es ist nämlich der Widerstand R der beiden Parallelzweige der Schliessung S^1BCT und S^1QT zusammen

$$R = \frac{S^1BCT \cdot S^1QT}{S^1BCT + S^1QT},$$

---

[1]) Kohlrausch, Pogg. Ann. Bd. CXLII, S. 418, 1871*. — [2]) W. Thomson, Phil. Mag. [4] Vol. XXIV, p. 149. 1862*.

wird der Widerstand der verzweigten Leitung: $SS^1 \begin{Bmatrix} BO \\ KQL \end{Bmatrix} TT^1$ gleich

$$\varrho = SS^1 + R + TT^1.$$

Denken wir uns S^1T und KL in zwei ähnlich liegenden Punkten Q^1 und Q getheilt, so ist der Widerstand der Abtheilung $SS^1 \begin{Bmatrix} Q^1 \\ Q \end{Bmatrix}$ der verzweigten Leitung gleich:

$$SS^1 + \frac{S^1Q}{S^1QT} \cdot R.$$

Ist daher die Potentialfunction der freien Elektricitäten im Punkt S gleich Null, in $T^1 = E$, so ist dieselbe in den Punkten Q und Q^1:

$$q = \frac{E}{SS^1 + R + TT^1}\left(SS^1 + \frac{S^1Q}{S^1QT} R\right).$$

In gleicher Weise ist dieselbe in dem Punkt P des Zweiges SPT^1:

$$p = E\,\frac{SP}{SPT^1}.$$

Zeigt nun das mit Q und P verbundene Galvanometer keinen Ausschlag, so muss $p = q$ sein, also

$$(SS^1 + R + TT^1)\frac{SP}{SPT^1} = SS^1 + \frac{S^1Q}{S^1QT} R,$$

woraus folgt, wenn man in dem mit SS^1 multiplicirten Gliede links $SP = SPT^1 - PT^1$ setzt,

$$TT^1 = \frac{PT^1}{SP} SS^1 + R\left(\frac{SPT^1}{S^1QT} \cdot \frac{S^1Q}{SP} - 1\right).$$

Ist der zweite Werth rechts gleich Null, so ist:

$$\frac{TT^1}{SS^1} = \frac{PT^1}{SP}.$$

Letzteres kann erreicht werden, einmal wenn $R = 0$ ist; also die Punkte S^1 und T direct zusammenfallen. Dann entspricht die Verbindung unmittelbar der Wheatstone'schen Drathcombination. Sind indess die Leiter SS^1 und TT^1 kurz und dick, so lässt sich die Verbindung ihrer Enden nicht leicht so herstellen, dass R gegen SS^1 verschwindet. In diesem Fall erreicht man obige Bedingung, wenn man

$$\frac{SPT^1}{S^1QT} = \frac{SP}{S^1Q}$$

macht. Dies wird bei der Thomson'schen Drathcombination erfüllt. — Zur Herstellung der Leiter GPH und KQL verwendet Thomson dünne, wohl isolirte Dräthe, welche in zwei parallelen Hälften übereinander gelegt und zu Spiralen aufgewunden werden. Nachdem man sich überzeugt hat, dass die Hälften gleichen Widerstand haben, werden an die Mitte und die Enden der Dräthe dickere Dräthe angelöthet, welche ihre Verbindung mit dem Galvanometer und den Punkten S, T^1 und S^1, T vermitteln.

Als Galvanometer wendet Thomson einen sehr kleinen, in einer Drathspirale [50 Yards (45,7^m) Kupferdrath, von dem der Fuss (30,5^{ctm}) 5 Gran (0,32 Gramm) wiegt] hängenden Glasspiegel von $^3/_8$ Zoll (etwa 1^{ctm}) Durchmesser (ein dünnes versilbertes Deckglas) an, auf dem hinten ein dünner, flacher und magnetisirter Stahldrath horizontal festgeklebt ist. Der Spiegel hängt an einem einfachen Coconfaden von nur $^1/_8$ Zoll Länge und reflectirt das Licht einer Lampe auf eine 25 Zoll (630^{ctm}) entfernte Scala. Er macht in 0,7 Secunden eine Schwingung. Sein Spiegelbild weicht schon durch die Wirkung von $^1/_{40000}$ der an den Enden der Drathspirale wirkenden elektromotorischen Kraft eines Daniell'schen Elementes um einen halben Theilstrich ab; so dass die Gleichheit der Widerstände SS^1 und TT^1 schon bei sehr schwachen Strömen geprüft werden kann, und die Erwärmung der Dräthe durch die Ströme von äusserst kleinem Einfluss ist. Um dieselbe noch mehr zu vermeiden, wird der Strom durch einen im Zweige AZD angebrachten Schlüssel nur momentan geschlossen und beobachtet, ob das Galvanometer einen Ausschlag zeigt. Nur wenn eine bedeutende Induction (z. B. durch Spiralen, welche Eisenkerne enthalten) in den Schliessungen stattfinden kann, ist eine etwas längere Schliessung (höchstens 1 Secunde) erforderlich, um den Ablauf der Inductionsströme abzuwarten. Ein anderer Schlüssel wird noch in dem, das Galvanometer enthaltenen Zweige angebracht und geöffnet, um zu sehen, ob nicht beim Schliessen des Stromes eine Ablenkung des Galvanometerspiegels durch die übrigen Theile der Leitung erfolgen könne. — Beide Schlüssel sind so verbunden, dass durch ein und denselben Druck der zweite unmittelbar nach dem ersten seine Schliessung vermitteln kann. Auf diese Weise bestimmt Thomson den Widerstand von Kupferdräthen von 3 Zoll Länge auf $^1/_{1000}$ genau. — Als Normaldräthe verwendet er eine Reihe von genau normirten Etalons, welche theils neben-, theils hintereinander verbunden werden, und so zur Herstellung der verschiedensten Widerstände dienen können.

Der Vorzug der Thomson'schen Methode vor der Wheatstone'schen bei der Vergleichung kleiner Widerstände ergiebt sich leicht. Sind die zu vergleichenden Widerstände a und b, ist x der Widerstand, der durch die Mängel der Verbindungen auf der einen Seite, z. B. von b hinzukommt, so bestimmt man nach der Methode von Wheatstone das Verhältniss $\frac{b+x}{a} = \frac{b}{a} + \frac{x}{a}$. Je kleiner also a und $\frac{b}{a}$ ist, desto grösser ist der Einfluss von x auf das Verhältniss $\frac{b}{a}$. Bei der Methode von Thomson dagegen tritt der variable Widerstand x zu dem der Zweige GP, PH, KQ, QL hinzu, deren Widerstand man so gross nehmen kann, dass dagegen x verschwindend klein und somit ohne wesentlichen Einfluss ist.

175 Endlich kann man zur Bestimmung von Widerständen die Magnetnadel einer Spiegelbussole zuerst bei geöffneter Leitung des Multiplicators

schwingen lassen und das logarithmische Decrement λ_0 der aufeinander folgenden Elongationen e_1 und e_2 ($\lambda_0 = log\ e_1 - log\ e_2$) bestimmen. Sodann stellt man denselben Versuch bei Schliessung des die Nadel umgebenden Multiplicators in sich an. Das logarithmische Decrement sei λ_W, der Widerstand des Multiplicators sei W. Darauf wiederholt man das Verfahren bei Einschaltung eines bekannten Widerstandes w_1, z. B. einer Siemens'schen Einheit, und bei Einschaltung des zu messenden Widerstandes w_2 in den geschlossenen Kreis des Multiplicators. Die logarithmischen Decremente seien λ_1 und λ_2. Dann ist

$$\frac{1}{W} = const\ (\lambda_W - \lambda_0)$$

$$\frac{1}{W + w_1} = const\ (\lambda_1 - \lambda_0)$$

$$\frac{1}{W + w_2} = const\ (\lambda_2 - \lambda_0)$$

woraus folgt:

$$\frac{w_2}{w_1} = \frac{\lambda_W - \lambda_2}{\lambda_W - \lambda_1} \cdot \frac{\lambda_1 - \lambda_0}{\lambda_2 - \lambda_0}.$$

Bei genauerer Rechnung ist für λ in diesen Formeln $\lambda - \frac{\lambda^3}{4}$ zu setzen [1]). —

176 Es hat keine Schwierigkeit [2]), durch Rechnung die Empfindlichkeit der drei oben besprochenen Methoden der Widerstandsbestimmung: 1) bei directer Ersetzung des zu untersuchenden Drathes in der einfachen Schliessung der Säule durch eine messbare Länge des Normaldrathes, 2) bei Anwendung des Differential-Galvanometers, 3) bei Anwendung der Wheatstone'schen Drathcombination nach ihren verschiedenen Modificationen, zu bestimmen, wenn man über die Art der Leitung verschiedene Annahmen macht.

Bei Anwendung desselben Galvanometers bei den Methoden 1 und 2, wo im ersten Fall der Strom durch beide Windungsreihen das Galvanometer nach einander, im zweiten durch beide nebeneinander geleitet wird, ist bei Anwendung derselben Säule und Vernachlässigung der Widerstände der Verbindungsdräthe die Benutzung des Differential-Galvanometers um so mehr vorzuziehen, je grösser die Zahl seiner Drathwindungen ist, da in diesem Fall eine schwache Aenderung der Widerstände auf der einen Seite der Leitung schon eine grössere Ablenkung der Magnetnadel des Galvanometers hervorruft, als im ersten Falle.

Hierbei ist noch vorausgesetzt, dass eine gleiche Aenderung der Stromintensität im ersten und zweiten Falle auch in gleicher Weise auf die Magnetnadel des Galvanometers einwirkt. Da indess die Ausschläge

---

1) Vgl. auch Kohlrausch, Pogg. Ann. Bd. CXLII, S. 418, 1871*. — 2) Jacobi, Pogg. Ann. Bd. LXXVIII, S. 181, 1849*.

derselben langsamer zunehmen, als die Stromintensität, so ist das Galvanometer empfindlicher, wenn die Nadel von ihrer Nulllage abgelenkt wird, als wenn sie, wie bei Anwendung der ersten Methode, eine bestimmte Ablenkung erhält. Nur bei Anwendung eines Spiegelgalvanometers, wo man überhaupt nur sehr kleine Ausschläge beobachtet, fällt dieser Uebelstand fort. So ist die zweite Methode der ersten in dieser Beziehung vorzuziehen. Auch hat sie den grossen Vortheil, dass die Messung von den bei der ersten Methode leicht möglichen Aenderungen der Stromintensität unabhängig ist. Dagegen hat sie den Uebelstand, dass es schwer ist, die Einwirkung der beiden Windungsreihen auf die Nadel des Galvanometers gleich zu machen, ein Uebelstand, der indess gleichfalls vollkommen eliminirt werden kann (vgl. §. 166 a.). — Dieser Uebelstand fällt auch bei der Wheatstone'schen Drathcombination fort. Auch hier hat man den Vortheil, dass man von Aenderungen der Stromintensität während des Versuches unabhängig ist und dass die Nadel des Galvanometers auf den Nullpunkt eingestellt wird; man kann daher unter Beachtung der oben angeführten Bedingungen eine sehr grosse Genauigkeit erreichen.

Die Genauigkeit der Bestimmungen der Widerstände mittelst des Differentialgalvanometers und der Wheatstone'schen Drathcombination ergiebt sich nach W. Weber[1]) aus folgenden Betrachtungen.

Behalten wir die Bezeichnungen des §. 166 a. bei, so wird bei Umwechselung der Einschaltung des zu untersuchenden Drathes und des Rheostatendrathes in die beiden Parallelzweige des Differentialgalvanometers die Genauigkeit der Methode durch das Verhältniss der kleinsten, mit Genauigkeit zu beobachtenden Differenz $A_{ab} - A_{ba}$ zu der entsprechenden Aenderung des Werthes der Differenz der Widerstände $b - a$ dargestellt. Sind die Werthe $b - a$, $m - n$, $\beta - \alpha$ klein, so ergiebt sich:

$$\frac{A_{ab} - A_{ba}}{e\,(b - a)} = \frac{2\,m}{(a + \alpha)\,(a + \alpha + 2\,r)}$$

also

$$\frac{b - a}{a} = \frac{(a + \alpha)\,(a + \alpha + 2\,r)}{2\,m\,a\,e}\,(A_{ab} - A_{ba}).$$

Ist nun in den gegebenen Raum des Multiplicators ein Drath von der Länge Eins gewickelt, dessen Widerstand α_0, dessen Drehungsmoment auf die Nadel m_0 ist, und wird derselbe durch einen Drath von μfacher Länge, aber nur dem μten Theil des Querschnittes ersetzt, so ist sein Widerstand $\alpha = \mu^2 \alpha_0$, das durch ihn ausgeübte Drehungsmoment $m = \mu m_0$. Bei Einführung dieser Werthe in die obige Formel findet man durch Differentiation den Werth von μ, welcher dem Maximumwerth von $\frac{b - a}{a}$ entspricht. Derselbe ist:

---

[1]) W. Weber, Zur Galvanometrie. Abhandl. der k. Göttinger Gesellschaft, 1862, S. 61 u. flgde.*.

$$\mu = \sqrt{\left\{\frac{r+a}{3\alpha_0}\left(2\sqrt{1-\frac{3r^2}{4(r+a)^2}}-1\right)\right\}},$$

woraus sich

$$\alpha = \mu^2\alpha_0 = \frac{1}{3}(r+a)\left\{2\sqrt{1-\frac{3r^2}{4(r+a)^2}}-1\right\}$$

ergiebt. Je kleiner r im Verhältniss zu a ist, desto grösser wird die Genauigkeit; verschwindet r gegen a, so erhält man als Bedingung für die Erreichung des Maximums der Genauigkeit $\alpha = \frac{1}{3}a$, wo dann

$$\frac{b-a}{a} = \frac{8}{9}\frac{a}{me}(A_{ab} - A_{ba})$$

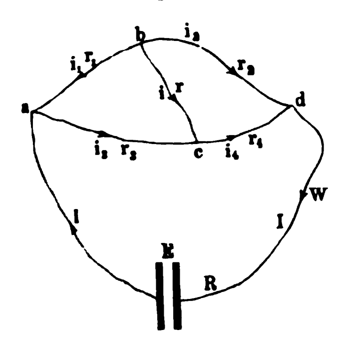
ist. — Wird der Strom nur durch die eine Windungsreihe des Multiplicators geleitet, so ist die Ablenkung $B = \frac{me}{a+\alpha+r}$. Ist nun r sehr klein, und wird $\alpha = \frac{1}{3}a$ genommen, so ist also die Ablenkung:

$$B_0 = \frac{3}{4}\frac{me}{a} \text{ und } \frac{b-a}{a} = \frac{2}{3}\frac{(A_{ab} - A_{ba})}{B_0}.$$

Man kann auf diese Weise die Genauigkeit der Messung der Widerstände bestimmen. — Da nun bei Anwendung von Spiegelbussolen $A_{ab} - A_{ba}$ leicht kleiner als $\frac{1}{2}$ Scalentheil gemacht werden kann, wenn durch dieselbe Kette oder eine Kette von viel schwächerer elektromotorischer Kraft (z. B. $\frac{1}{10}$) an ihrer Stelle der Ausschlag B_0 weit über 1000 Scalentheile erzielt werden kann, so ist der Werth $\frac{b-a}{a}$, d. h. der Irrthum, den man bei Vergleichung der Widerstände begehen kann, weitaus kleiner als $\frac{1}{30000}$.

Bei Anwendung der Wheatstone'schen Brücke liesse sich zur Prüfung zweier Widerstände auf ihre Gleichheit ein analoges Verfahren anwenden. Bezeichnen wir die Widerstände und Stromintensitäten in den einzelnen Zweigen ihrer Leitung wie in Fig. 102, so ist:

Fig. 102.



$$i = \frac{r_3 r_2 - r_1 r_4}{(r_1 + r_2 + r_3 + r_4)v} I,$$

wo v der Widerstand wäre, den ein in der Brücke bc erregter Strom nach Fortnahme des Zweiges aEd in der Brücke selbst und den beiden parallelen Zweigen bdc und bac erführe. Wären die Widerstände r_3 und r_4 absolut gleich, und wären $r_1 = a$ und $r_2 = b$ die auf ihre Gleichheit zu untersuchenden Widerstände, so

würde die Nadel des in die Brücke eingeschalteten Multiplicators auf Null stehen, wenn letztere wirklich gleich sind. Ist die erste Bedingung nicht ganz erfüllt, und bliebe ein kleiner Ausschlag A_{ab} zurück, so kann man wiederum die Leiter a und b miteinander vertauschen und erhielte einen Ausschlag A_{ba}. Wäre $A_{ab} = A_{ba}$, so ist die Gleichheit von a und b festgestellt. Jedenfalls wird sich aber r_3 und r_4 nahezu gleich machen lassen, so dass die Ausschläge A_{ab} und A_{ba} sehr klein sind.

In diesem Falle wird durch die Brücke nur ein sehr kleiner Theil des Gesammtstromes fliessen, und der demselben gebotene Gesammtwiderstand r_0 wird als derselbe anzusehen sein, wie wenn die Brücke nicht vorhanden wäre. Dann ist:

$$I = \frac{E}{r_0} \text{ und } r_0 = \frac{(r_1 + r_2)(r_3 + r_4)}{r_1 + r_2 + r_3 + r_4} + W.$$

So ist die Intensität des Stromes in der Brücke:

$$i = \frac{r_3 r_2 - r_1 r_4}{r_1 + r_2 + r_3 + r_4} \cdot \frac{E}{v r_0}.$$

Wird nun zuerst a an Stelle von r_1, b an Stelle von r_2 gesetzt, ist die durch einen Strom Eins in dem Galvanometer in der Brücke verursachte Ablenkung m, ist ferner der sehr geringe Unterschied von $a - b = x$, $r_3 - r_4 = \delta$, so haben wir bei Einführung dieser Grössen in die Gleichung bei Vernachlässigung der kleineren Werthe den Ausschlag:

$$A_{ab} = m i = \frac{a\delta + r_3 x}{2(a + r_3)} \cdot \frac{mE}{v r_0}$$

und bei Vertauschung von a und b

$$A_{ba} = \frac{a\delta - r_3 x}{2(a + r_3)} \frac{mE}{v r_0}, \text{ also}$$

$$A_{ab} - A_{ba} = x \frac{r_3 m E}{(a + r_3) v r_0}, \quad \frac{b - a}{a} = \frac{(a + r_3) v r_0}{r_3 e a m} (A_{ab} - A_{ba}).$$

Führen wir für v und r_0 ihre Werthe ein und vernachlässigen die kleineren Grössen, so ist:

$$\frac{b - a}{a} = \frac{(a + r_3 + 2r)\,[2 a r_3 + (a + r_3) W]}{2 r_3 e a m} (A_{ab} - A_{ba}).$$

Mit Abnahme der Widerstände der Brücke r und der die Kette enthaltenden Leitung W nimmt dieser Werth ab und nähert sich der Grenze:

$$\frac{b - a}{a} = \frac{a + r_3}{m e} (A_{ab} - A_{ba}).$$

Liesse man wiederum aus der Schliessung die Zweige r_1 und r_4 fort, so wäre, da $r_2 = a$ ist, die Ablenkung der Nadel $\frac{m e}{a + r_3 + r + W}$. Wenn also r und W sehr klein gegen a und r_3 sind, so ist die sich ergebende Ablenkung:

$$B_0 = \frac{m e}{a + r_3}, \text{ also}$$

$$\frac{b - a}{a} = \frac{A_{ab} - A_{ba}}{B_0}.$$

Auch hier liesse sich, wie bei Anwendung des Differentialgalvanometers, B_0 leicht bestimmen, und so die Genauigkeit der Bestimmung von a prüfen. Bei einem gleichen Ausschlage B_0 in beiden Fällen würde, da die Grenze der Kleinheit, innerhalb deren noch eine Differenz $A_{ab} - A_{ba}$ zu beobachten ist, dieselbe ist, die durch den Werth $\frac{b - a}{a}$ gemessene Genauigkeit bei Anwendung der Wheatstone'schen Brücke nur $^2/_3$ von der bei Anwendung des Differentialgalvanometers zu erreichenden Genauigkeit sein. Freilich würde bei letzterem bei Messung verschiedener Widerstände stets noch die Länge der Drathwindungen zu ändern sein, was nicht leicht möglich wäre. Wollte man indess von einem Normalwiderstandsetalon verschiedene Copieen nehmen, so würde das Galvanometer gleich zu diesem Zwecke eingerichtet werden können (s. §. 173 a).

III. Bestimmung des Widerstandes der Flüssigkeiten.

177 Der Widerstand der Flüssigkeiten wird auf ganz ähnliche Weise bestimmt, wie der der festen Körper, wenn nicht die durch den Strom in ihnen hervorgebrachten chemischen Processe ihren Leitungswiderstand ändern, oder durch Abscheidung von Stoffen, z. B. von Gasen an den Zuleitungsplatten oder Elektroden elektromotorische Kräfte erzeugen, welche die ursprüngliche elektromotorische Kraft verändern; wenn also, wie man sagt, die Zuleitungsplatten polarisirt werden.

So braucht man z. B. Lösungen von schwefelsaurem oder salpetersaurem Kupferoxyd oder salpetersaurem Silberoxyd nur in eine Glasröhre von bekannten Dimensionen vermittelst zweier Korke einzuschliessen, und durch die Korke Dräthe zu stechen, welche im Inneren der Glasröhre in einem genau bestimmten Abstand von einander Kupfer-, resp. Silberplatten tragen, die den Querschnitt der Glasröhre möglichst vollständig ausfüllen. Man bestimmt den Widerstand dieses Apparates ganz wie den eines Drathes nach einer der angegebenen Methoden. Sind die durch die Korke gehenden Dräthe etwas dick, so kann man ihren Widerstand gegen den der Flüssigkeit in den meisten Fällen vernachlässigen. — Indess selbst bei diesen Lösungen tritt, namentlich wenn sie verdünnt sind, eine geringe Polarisation auf. Es ist daher auch bei diesen vortheilhafter, die Methoden zu benutzen, welche für die anderen Flüssigkeiten, bei denen jene Polarisation bedeutender wird, angewendet werden.

Man füllt zu diesem Zweck nach E. Becquerel[1]) die Flüssigkeiten in einen Glascylinder (Fig. 103), in dem eine genaue calibrische Glasröhre vertical befestigt ist. Zwischen dem Cylinder und der Glasröhre geht nahe bis auf den Boden des Cylinders ein in eine Glasröhre eingeschmolzener Drath von Platin oder von einem anderen, von der Flüssigkeit nicht angegriffenen Metalle, und trägt unten die horizontale Platinplatte *b*. Ein anderer, ebenfalls in eine Glasröhre eingeschmolzener Drath, welcher vertical auf und ab bewegt werden kann, senkt sich in das Innere des Glasrohres hinab, und trägt in demselben gleichfalls eine Platinplatte *a*, welche den Querschnitt des Rohres ziemlich ausfüllt. Man kann die Platte *a* durch eine Schraubevorrichtung um genau messbare Längen heben und senken. Die zu den Platten *a* und *b* führenden Dräthe sind in Glasröhren eingeschlossen und tragen oben Klemmschrauben.

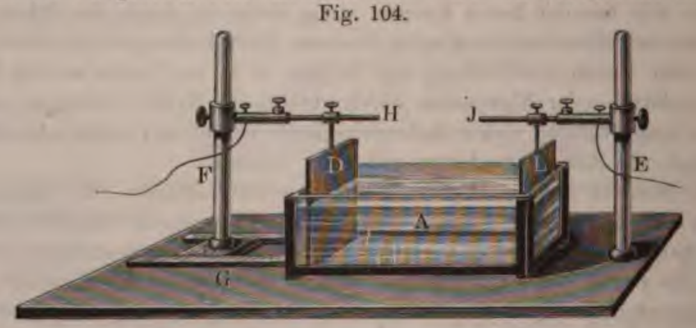
Fig. 103.



Da bei dieser Vorrichtung die an den Platten durch den galvanischen Strom entwickelten Gase stets durch die ganze Flüssigkeitssäule zwischen den Platten im Rohre aufsteigen und sich leicht an der Platte *a* stauen, so ist es praktischer, den Apparat etwa folgendermaassen anzuordnen.

Man bedient sich eines viereckigen Troges *A* (Fig. 104) von Porzellan- oder Glasplatten oder auch von Holz. Auf der einen Seite des Tro-

Fig. 104.



ges befindet sich eine verticale Platte *D* von Blech, welche an den Messingstab *H* des Statifs *F* angeschraubt ist. Auf der anderen Seite befindet sich die Platte *L*, die an dem Messingstab *J* des Statifs *E* hängt. Die Messingstäbe *H* und *J* tragen oben Klemmschrauben. Beide Platten füllen den Querschnitt des Troges genau aus. Das Statif *F* bewegt sich auf einem getheilten Schlitten *G*. Man kann auf diese Weise die Platte *D* der Platte *L* um eine genau messbare Entfernung nähern oder sie von

[1]) Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. [3] T. XVII, p. 267. 1846*.

ihr entfernen. Man kann die Flüssigkeit in dem Kasten leicht durch eine untergesetzte Lampe auf eine beliebige Temperatur bringen.

Der Trog *A* wird stets bis zu einer gemessenen Höhe mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt. Man kann zu dem Ende auf seinen Seitenflächen Vorsprünge anbringen, auf welche man eine Glasplatte legt, bis zu der man die Flüssigkeit einfüllt. Diese Glasplatte darf nicht ganz bis zu den Platinplatten heranreichen, damit die an denselben entwickelten Gase leicht entweichen können.

Der Widerstand der Flüssigkeiten wird mit diesen Apparaten folgendermaassen bestimmt:

I. Man schaltet in den Kreis des Stromes einer constanten Säule, z. B. einiger (3 bis 6) Daniell'scher Elemente, hinter einander den einen oder anderen der Apparate, z. B. den Apparat Fig. 104, den Rheostaten *R* und die Tangentenbussole *T* ein. Die Intensität des Stromes darf nicht zu gering sein, damit die durch die chemischen Processe im Apparat *A* erzeugte elektromotorische Kraft der Polarisation der Elektroden ein Maximum erreicht. Nachdem die durch letztere verminderte Intensität des Stromes constant geworden ist, schiebt man in dem Apparat *A* die Platinplatte *D* sich selbst parallel um eine genau bestimmte Grösse gegen die Platte *L* hin. Die Intensität des Stromes nimmt hierdurch zu. Durch Einstellen des Rheostaten bringt man die Intensität auf den früheren Werth. Dann ist der Widerstand der eingeschalteten Länge des Rheostatendrathes gleich dem Widerstand des durch die Verschiebung der Platte *D* aus dem Stromkreis ausgeschalteten Stückes der Flüssigkeit, dessen Dimensionen man leicht bestimmen kann.

Nach dem Versuch bringt man die Platinplatte *D* in ihre frühere Lage und stellt den Rheostaten wie vorher ein, um sich zu überzeugen, ob die Intensität des Stromes auch wieder auf die frühere Grösse kommt, und sich mithin während der Dauer des Versuches keine Aenderungen im Schliessungskreise ergeben haben. — Da bei dieser Methode die Intensität des Stromes stets auf denselben Werth gebracht wird, ist die jedesmal erzeugte elektromotorische Kraft der Polarisation dieselbe, ihre Wirkungen heben sich daher so ziemlich auf. Indess lassen doch die Aenderungen des Widerstandes, die durch die an den Elektroden erzeugten und unregelmässig entweichenden Gasblasen hervorgerufen werden, keine sehr exacten Messungen zu.

Will man sich hierbei noch mehr gegen die Einflüsse der Polarisation und etwaige Aenderungen des Widerstandes durch Ansammeln und Ablösen von Gasblasen an den Elektroden sichern, so kann man, statt der constanten Ströme, durch die Lösungen in schneller Aufeinanderfolge gleich intensive, abwechselnd gerichtete Ströme, etwa Inductionsströme leiten, und ihre mittlere Intensität vermittelst eines Elektrodynamometers (vergl. Capitel Elektrodynamik) bestimmen. Es vereinen sich dann die durch die abwechselnd gerichteten Ströme nach einander von derselben Metallplatte abgeschiedenen Bestandtheile der Lösung fast vollstän-

dig wieder und ihre störende Wirkung ist fast ganz eliminirt[1]) (vergl. hierüber auch das Cap. Polarisation).

178 II. Auch das Differentialgalvanometer kann man zu diesen Bestimmungen verwenden. Man muss dann in den einen Schliessungskreis einen Rheostaten und einen der vorher beschriebenen Apparate, in welchem die Platinplatten eine constante Entfernung behalten, in den anderen einen eben solchen Apparat mit variablem Abstand der Platinplatten einschalten. Bei Veränderung dieses Abstandes und Einstellung des Rheostaten, bis stets die Nadel des Galvanometers auf Null steht, sind die Widerstände der in den Stromkreis eingeführten Flüssigkeitssäulen und Rheostatendräthe gleich. — Die Einschaltung der Flüssigkeitssäulen in beide Schliessungskreise geschieht, damit die durch die chemischen Wirkungen des Stromes erzeugten elektromotorischen Kräfte der Polarisation der Elektroden in den Flüssigkeiten in beiden Schliessungskreisen gleich sind und sich so gegenseitig aufheben. — Dennoch könnte hier eine in beiden Flüssigkeitssäulen stattfindende Verschiedenheit der Polarisation leicht eine Fehlerquelle abgeben; denn wenn in dem einen Schliessungskreise die Polarisation grösser ist, so muss in diesem, um die Nadel des Galvanometers auf Null zu erhalten, entsprechend der Widerstand kleiner sein.

Auch die Methode von Sirks[2]) (§. 165) liesse sich verwenden, wenn man nach einander Flüssigkeitssäulen von den Längen l, $(1 - n)\,l$ und $n\,l$, und zuletzt die letztere Flüssigkeitssäule und ein Widerstandsmaass R in den Zweig b einfügt und jedesmal die Intensität des Stromes in diesem Zweige durch Einstellen des Rheostaten auf denselben Werth bringt und nun die Stromintensität an der Tangentenbussole abliest. Ist dieselbe in den vier Fällen I_1, I_2, I_3 und I_4, so ergiebt sich der Widerstand der Flüssigkeit

$$r = \frac{2\,I_1 - I_2 - I_4}{I_3 - I_4}\,R.$$

Die vielen Intensitätsmessungen machen indess die Methode complicirt; auch ist es schwierig, die Längen $l, (1 - n)\,l$ und $n\,l$ genau gegen einander abzumessen.

Bei Anwendung der Wheatstone'schen Methode hätte man mit der Schwierigkeit zu kämpfen, dass sich in den verschiedenen Stromzweigen bei Einschaltung verschieden langer Flüssigkeitssäulen die Intensität des Stromes, und mithin die Polarisation ändert, wenn man nicht so starke Ströme anwendet, dass diese ihr Maximum erreicht.

179 III. Sehr zweckmässig ist für viele Fälle die folgende, von Paalzow[3]) angegebene Methode:

---

[1]) Vergl. auch Kohlrausch, Göttinger Nachr. Novemb. 18, 1868, S. 415*. Nippoldt, Jahresber. des phys. Vereins zu Frankf. a/M. 1867 u. 1868, S. 71*. — [2]) Sirks, Pogg. Ann. Bd. CXXXVII, S. 158, 1869*. — [3]) Paalzow, Berl. Monatsber. 1868. 30. Juli, S. 486*. Pogg. Ann. Bd. CXXXVI, S. 489. 1869*.

Man senkt in zwei weite Gläser zwei grosse Elektroden von amal-
ıirtem Zink, füllt die Gläser mit concentrirter Zinkvitriollösung
setzt in dieselbe Thoncylinder, welche mit der zu untersuchenden
lösung gefüllt sind. Dieselben werden nach einander durch zwei
drei verschieden lange Heber mit einander verbunden, welche gleich-
ı die zu untersuchende Flüssigkeit enthalten. Die Widerstände der so
gerichteten Apparate werden mit Widerstandsetalons mittelst der
eatstone'schen Brücke verglichen. Die Differenz je zweier oder dreier
bachtungen mit verschieden langen Hebern giebt ein Maass für den
lerstand. Durch Füllung der Heber mit Quecksilber kann der Wider-
ıd der Flüssigkeiten mit dem des letzteren verglichen werden. Durch
Anwendung der amalgamirten Zinkelektroden in Zinkvitriollösung ist
Polarisation an den Metallplatten möglichst ausgeschlossen. Auch ist
durch Aenderung der Flüssigkeiten an ihrer Contactstelle während
Versuche etwa auftretende elektromotorische Kraft und Aende-
g des Widerstandes daselbst sehr gering.

. Bestimmung des Widerstandes der galvanischen Elemente.

180 Der Widerstand der permanent im Schliessungskreise bleibenden
ıile der Leitung, der sogenannte wesentliche Widerstand, der also
ptsächlich der Säule selbst zukommt, kann auf verschiedene Weise
immt werden.

Methode von Ohm[1]). Man schaltet die Säule mit einem Rheo-
en und einem Galvanometer in einen Schliessungskreis ein, und fügt
n in denselben durch Einstellen des Rheostaten einen Widerstand l_1
Die Intensität des Stromes sei dabei I_1. Bei Einschaltung eines
iten Widerstandes l_2 werde die Intensität I_2. Es sei die elektromo-
ıche Kraft der Säule E, der Widerstand der Säule und des Galvano-
ers zusammen R. Man hat dann:

$$I_1 = \frac{E}{R + l_1};\; I_2 = \frac{E}{R + l_2},$$

$$R = \frac{I_2 l_2 - I_1 l_1}{I_1 - I_2}.$$

Methoden von Wheatstone[2]). I. Man leitet den Strom der Säule
:h einen Rheostaten und ein Galvanometer und bestimmt den Aus-
ag der Nadel des letzteren. Man theilt jetzt den Strom in zwei
ige, indem man neben dem Galvanometer einen Drath einschaltet,

[1]) Ohm, Schweigger's Journ. Bd. LVIII, S. 416. 1830*. — [2]) Wheatstone,
Trans. 1843, T. II, p. 318*; Pogg. Ann. Bd. LXII, S. 526*.

der mit dem Drath des Galvanometers gleichen Widerstand besitzt, und bringt durch Verkürzen des Drathes des Rheostaten um die Länge l den Ausschlag der Galvanometernadel auf die frühere Grösse. — Es sei wieder

die elektromotorische Kraft der Säule . . . . $= E$
der Widerstand derselben und der unveränderlichen Leitung $= R$
der Widerstand des Galvanometers . . . . $= G$

so ist im ersten Falle ohne Einschaltung des Nebendrathes die Intensität des auf die Magnetnadel des Galvanometers wirkenden Theiles des Stromes:

$$I = \frac{E}{R + G},$$

im zweiten, bei Einschaltung desselben, da nur die Hälfte des Stromes das Galvanometer durchfliesst:

$$I = \frac{1}{2} \frac{E}{R + \frac{1}{2} G - l}.$$

Aus beiden Gleichungen folgt:

$$R = 2\, l.$$

II. Man schliesst ein Element mit einem auf Null gestellten Rheostaten und einem Galvanometer zu einem Schliessungskreis zusammen, und bemerkt die Intensität I am Galvanometer. Sodann fügt man ein zweites, dem ersten genau gleiches Element neben dem ersten hinzu, und bringt durch Einschalten der Länge l des Rheostatendrathes die Intensität wieder auf die frühere.

Ist wiederum

die elektromotorische Kraft eines Elementes . . . $= E$,
der Widerstand desselben . . . . $= R$,
der Widerstand des Leitungsdrathes und Galvanometers . . . . $= r$,

so ist die Intensität bei beiden Zusammenstellungen:

$$I = \frac{E}{R + r} = \frac{E}{\frac{1}{2} R + r + l}, \text{ also}$$

$$R = 2\, l.$$

III. Hat man den Widerstand R eines Elementes bestimmt, und will den Widerstand R_1 eines grösseren oder kleineren von gleicher elektromotorischer Kraft wie jenes bestimmen, so braucht man es nur statt des ersten in den, ein Galvanometer und einen Rheostaten enthaltenden Stromkreis einzuschalten, und den Rheostatendrath um die Länge l zu verändern, dass die Intensität die frühere ist. Dann ist

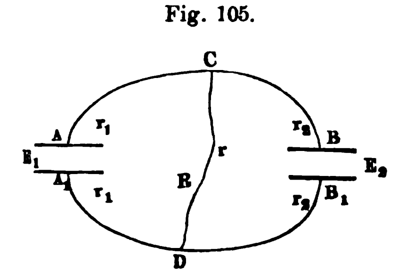
$$R_1 = R \pm l.$$

181 IV. Die vorstehenden Methoden leiden an dem Uebelstand, dass bei denselben durch die zu untersuchende Säule ein Strom von einer gewissen Intensität fliesst, durch welchen in gleicher Weise galvanische Zersetzungen

.er darin enthaltenen Flüssigkeiten und in Folge dessen Aenderungen der ,eitungswiderstände eintreten. Namentlich bei inconstanten Elementen, ›ei denen eine Gasabscheidung auf der Oberfläche der Platten stattfindet, ›ind die Methoden, bei welchen eine längere Zeit zur Einstellung erforderlich ist, oft ganz unbrauchbar; die Bestimmungen werden ganz unregelmässig. Dieser Uebelstand wird vermieden, wenn man nur kurze Zeit einen beliebig schwachen Strom bei der Widerstandsbestimmung durch die Kette leitet. Dies geschieht bei der Methode von von Waltenhofen[1]).

Man bringt in der §. 111 beschriebenen Drathcombination an Stelle der Säule AA_1 (Fig. 105) eine constante Säule, an Stelle von BB_1 die auf ihren Widerstand zu untersuchende Kette. Man schaltet sodann in den Zweig CBB_1D ein Spiegelgalvanometer von bekanntem Widerstande und ebenso in den Zweig CD ein ebensolches zweites Galvanometer und einen Rheostat R ein. Man führt durch Einstellung des Rheostaten die Intensität des Stromes im Zweige CBB_1D auf Null zurück, so

Fig. 105.



dass also in der Kette BB_1 keine chemischen Veränderungen eintreten können. Man ändert sodann den Widerstand des, die constante Säule enthaltenden Zweiges CAA_1D um eine kleine Grösse ab. Dadurch steigt die Intensität in den Zweigen CBB_1D und CRD. Sind diese Aenderungen gleich dI_2 und dI, so ist das Verhältniss der Widerstände der Zweige CBB_1D und CRD

$$r_2 : r = dI : dI_2.$$

Unter Beibehaltung der Bezeichnungen des §. 111 ist nämlich die Intensität des Stromes in den Zweigen CBB_1D und CRD

$$I_2 = \frac{E_1 r - E_2 (r + r_1)}{N}; \quad I = \frac{E_2 r_1 + E_1 r_2}{N},$$

o $N = r r_1 + r_1 r_2 + r_2 r$ ist.

Aendert sich der Widerstand r_1 um einen kleinen Werth dr_1, so ändern sich I_2 und I um dI_2 und dI. Dann ist

$$dI_2 = \frac{-E_2 N - (r + r_2)\{E_1 r - E_2 (r + r_1)\}}{N^2} dr_1$$

$$dI = \frac{E_2 N - (r + r_2)\{E_2 r_1 + E_1 r_2\}}{N^2} dr_1.$$

[1]) von Waltenhofen, Pogg. Ann. Bd. CXXXIV, S. 218. 1868*.

Ist nun Anfangs die Intensität I_2 auf Null gebracht, so ist

$$E_1 = E_2 \frac{r + r_1}{r},$$

also für diesen Fall

$$dI_2 = -\frac{E_2}{N}\, dr_1;\quad dI = -\frac{E_2}{N} \cdot \frac{r_2}{r},\, dr_1,$$

daher, wie der oben gemachten Angabe entspricht:

$$r_2\, dI_2 = r\, dI.$$

Von dem Widerstand r_2 ist dann noch der bekannte Widerstand des Galvanometers im Zweige CBB_1D zu subtrahiren, um den Widerstand der Kette zu erhalten.

Die Bestimmungen des Widerstandes der Ketten fallen nach diesem Verfahren theils kleiner, theils grösser aus, als nach den zuerst angeführten Methoden, je nachdem durch den Zersetzungsprocess in der Kette Substanzen abgeschieden werden, die schlechter (z. B. Gase auf der Oberfläche der Metallplatten) oder besser (z. B. concentrirte Schwefelsäure in der Kupferzinkkette) leiten, als die ursprünglichen erregenden Flüssigkeiten.

Ersetzt man die Säulen AA_1 und BB_1 durch zwei Säulen von n_1 und n_2 gleichen Elementen, von denen jedes den Widerstand ϱ hat, bringt I_2 auf Null und vernachlässigt den Widerstand ausser der Säule in der Leitung DA_1AC, so ist $r_1 = n_1\varrho$, und es folgt nach §. 111:

$$n_2 = n_1 \frac{r}{r + n_1\varrho},\ \text{also}\ \varrho = \frac{r(n_1 - n_2)}{n_1 n_2}.$$

Man kann auf diese Weise leicht den Widerstand eines Elementes einer Säule annähernd bestimmen [1]).

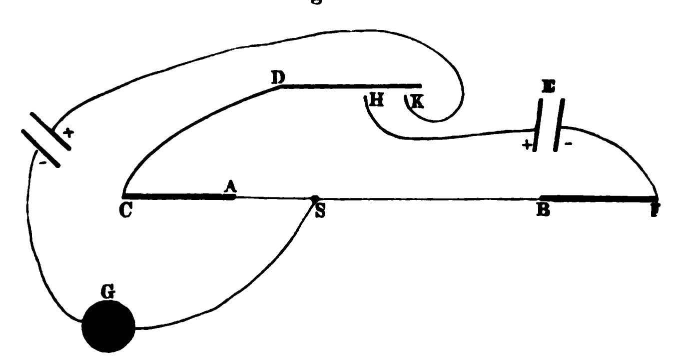
81 a. V. Unter Anwendung der später ausführlicher zu behandelnden Compensationsmethode von E. du Bois-Reymond zur Bestimmung elektromotorischer Kräfte misst Beetz [2]) den inneren Widerstand der Ketten in folgender Art ohne jeden Einfluss einer Polarisation. Man verbindet die Kette E, deren elektromotorische Kraft E, deren zu messender Widerstand W sei, mit einem ausgespannten Drath AB von 1^m Länge und etwa 0,7 Siemens'scher Einheiten Widerstand, an den sich bei A ein Siemens'scher Stöpselrheostat AC, bei B ein vorläufig auf Null gestellter Stöpselrheostat BF anschliesst. Die Verbindung wird durch sehr dicke Dräthe CD, EF und EH von verschwindendem Widerstand bewirkt. Drath D trägt eine Feder, die beim Heben und Loslassen sich auf die Contactstelle H legt und dann auf eine zweite Contactstelle k schlägt. Hierdurch wird ein zweiter Schliessungskreis $CDKeGS$ geschlossen, der eine Kette e von der elektromotorischen Kraft $e < E$ und ein Spiegelgalvanometer g enthält, und dessen Ende S

---

1) Aehnlich auch Raynard, Compt. rend. T. LXV, p. 170. 1867*. — 2) Beetz, Ber. der Münchn. Akad. 7. Jan. 1871*. Pogg. Ann. Bd. CXLII, S. 573. 1871*.

lem Drath AB schleift (vergl. das Cap. Elektromotorische Kräfte). ändert den Rheostaten AC so ab, dass nach einander zwei verschie- Längen seines Drathes in die Schliessung eingeschaltet sind und ıdert jedesmal die Contactstelle S des Drathes GS mit AB so lange, as Galvanometer G keinen Strom mehr anzeigt.

Fig. 106.



Es sei in beiden Fällen der Widerstand des Zweiges FAC der ıng gleich b_1 und b_2. Die Länge CS sei dabei gleich a_1 und a_2. ı ist:

$$\frac{E}{e} = \frac{b_1 + W}{a_1} = \frac{b_2 + W}{a_2},$$

$$W = \frac{a_1 b_2 - a_2 b_1}{a_2 - a_1}.$$

Wie wir später sehen werden, ist die Einstellung des Galvanome- auf Null durch Verschiebung von S und die Bestimmung von W ausführbar, wenn $\frac{E}{e}$ kleiner ist, als $\frac{b_1 + W}{b_1}$ oder $\frac{b_2 + W}{b_2}$, wo im er b_1 und b_2 die grössten Werthe sind, die man a_1 und a_2 geben kann. kann man noch bei B den Drath AB durch Einfügen einer be- en Länge des Drathes des Rheostaten BF in die Schliessung ver- rn und so obige Grenze hinausrücken.

Versuche von Beetz mit Thermoelementen und Flüssigkeitsketten Abänderung der Kette e ergaben die Brauchbarkeit dieser Methode.

V. Normalmaass des Widerstandes.

Die vorstehenden Methoden gestatten, die Widerstände beliebiger 182 ır mit einem als Normaleinheit angenommenen Widerstand zu ver- .en. Es ist also erforderlich, ein Normalmaass des Widerstandes stellen und anzugeben, wie vermittelst der angeführten Methoden

Copieen desselben angefertigt werden können. Gehen wir von den Einheiten der elektrischen Massen aus, wie wir sie §. 132 definirt haben, so würde als rationelle Widerstandseinheit der Widerstand eines Drathes aufzufassen sein, durch dessen Querschnitte in der Zeiteinheit nach entgegengesetzten Richtungen die positive und negative Elektricitätsmenge Eins flösse, wenn die Differenz der Potentiale der freien Elektricitäten auf seinen Enden, also die daselbst wirkende elektromotorische Kraft gleich Eins wäre.

Wegen der Schwierigkeit, ein solches Einheitsmaass praktisch herzustellen, hat man sich indess zunächst der Aufstellung empirischer Einheiten zugewendet. Bei der Herstellung derselben ist besonders darauf zu achten, dass dieselben völlig scharf definirt sind und ohne allzugrosse Schwierigkeit stets vollkommen gleich hergestellt werden können.

Jacobi hatte vorgeschlagen, den Widerstand eines Kupferdrathes von 1 Meter Länge und 1 Millimeter Durchmesser gleich Eins zu setzen. Der specifische Widerstand des Kupfers fällt aber bei verschiedenen Graden der Härte und Reinheit äusserst verschieden aus. W. Thomson[1]) beobachtete z. B. bei verschiedenen Kupferdräthen und Blechen, die wahrscheinlich mehr oder weniger oxydulhaltig waren, specifische Widerstände, die sich im Verhältniss von 7,6 und 22,3 änderten. Deshalb hat Jacobi[2]) Kupferdräthe, deren Widerstände mit dem eines von ihm benutzten Kupferdrathes verglichen waren, als Vergleichungsmaasse an verschiedene Physiker gesendet. Wegen der grossen Willkürlichkeit dieses Maasses hat dasselbe indess keinen Eingang gefunden. (Die Jacobi'sche Einheit ist etwa gleich 0,586 der im folgenden Paragraph zu erwähnenden, jetzt allgemein eingeführten Quecksilbereinheit[3]). Auch zeigen die verschiedenen Copieen der Jacobi'schen Einheit abweichende Werthe, namentlich nach längerem Gebrauch. — Langsdorff[4]) hat endlich nachgewiesen, dass chemisch reines geschmolzenes Silber, wenn es in Form eines Stiftes gegossen wird, beim Ausziehen durch Zieheisen Dräthe von nahezu gleichem Widerstand liefern kann. Die Dräthe müssen dabei vor jedem neuen Ziehen öfter ausgeglüht werden. Nach dem letzten Ziehen, welches zweimal durch dasselbe Loch stattfinden soll, wird der Drath noch 3 bis 4 Mal geglüht und durch recht gleichmässiges Eintauchen in kaltes Wasser abgeschreckt. Ein solcher Drath hat das specifische Gewicht 10,429 und das Maximum des Leitungsvermögens des Silbers, und zugleich das beste Leitungsvermögen unter allen bisher untersuchten Stoffen.

So sehr sich hiernach ein so behandelter Silberdrath von gegebenen Dimensionen (1^m Länge, 1^{mm} Querschnitt) als empirische Einheit der

---

[1]) W. Thomson, Phil. Mag. [4] T. XV, p. 472. 1858*. — [2]) Jacobi, Compt. rend. T. XXXIII, p. 277. 1851*. — [3]) Zusammengestellt aus den Angaben von Schröder v. d. Kolk, Pogg. Ann. Bd. CX, S. 468. 1860* und Dehms, Pogg. Ann. Bd. CXXXVI, S. 403. 1869*. — [4]) Langsdorff, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXV, S. 155. 1853*.

iderstände empfehlen würde, ist es doch bedenklich, ihn dazu ohne Weires anzuwenden, da jedenfalls geringe Aenderungen in der Härte u. s. f. nterschiede hervorrufen könnten.

183 Schon früher [1]) ist der Widerstand einer Quecksilbersäule von beimmten Dimensionen als empirische Widerstandseinheit vorgeschlagen orden. Dieselbe hat indess doch erst durch W. Siemens [2]) allgemein Eingang gefunden, nachdem derselbe diese Einheit wirklich darstellt hat, und durch sorgfältige Versuche, die theils von ihm persönh, theils unter seinem Einfluss angestellt worden sind, bewiesen t, dass sie jederzeit in vollkommener Schärfe zu reproduciren sei.

Als Einheit des Widerstandes wird hiernach der Widerand einer Quecksilbersäule von 1 Meter Länge und 1 Quaratmillimeter Querschnitt bei der Temperatur 0° C. angeommen.

184 Bei der Herstellung des Normalmaasses des Widerstandes ist es zust erforderlich, genau die Dimensionen der hierzu dienenden, mit Quecklber gefüllten Glasröhren zu kennen [3]). Ihre Länge lässt sich bestimen, wenn man sie neben ein horizontal gelegtes Kathetometer horizontal ıd parallel dem Kathetometer hinlegt, was mit Hülfe der Libelle und s Fadenkreuzes des Fernrohrs am Kathetometer genau ausgeführt wern kann. Man visirt dann wiederholt auf die genau eben geschliffenen nden der Röhren, indem man sie dabei um ihre Axe dreht. Die Temraturen des Kathetometers und der Röhren sind dabei wohl zu beachn; auch ist das Kathetometer mit einem Normalmetermaassstab zu vereichen [4]).

---

[1]) Marié Davy, Ann. de Chim. et Phys. [3] Vol. IX, p. 410. 1843*. — [2]) Siens, Pogg. Ann. Bd. CX, S. 1. 1860*. — [3]) Dehms, Brix Zeitschr. Jahrg. XV, 38* (Dissertation); Pogg. Ann. Bd. CXXXVI, S. 260, 373. 1869*. Siemens und b. Sabine, Pogg. Ann. Bd. CXXVII, S. 327 und 461. 1863*. Phil. Mag. T. XXV, 161. 1860*.

[4]) Eine andere Methode wendet Dehms (l. c.) an, indem er auf einen mit einem Normaassstab verglichenen Meterstab die Glasröhre mittelst Kautschukringen festdrückt. mittelst eines an den Maassstab angeschraubten Bügels wird durch eine Schraube en das Ende des Massstabes eine Messingplatte gedrückt, gegen die auch das eine le der Glasröhre angepresst wird. Auch gegen das andere Ende des Maassstabes ist mittelst eines an denselben angeschraubten Bügels eine Messingplatte geschraubt, inı zwischen dieselbe und den Maassstab ein Platindrath gelegt. Vor dem Glasrohr genau anliegend an sein Ende vermittelst zweier an den Bügel befestigter Federn zweiter Platindrath ausgespannt; beide Platindräthe sind in den Schliessungskreis r Säule eingefügt, der zugleich ein Galvanometer und einen elektromagnetischen cker enthält. Der Maassstab mit dem Glasrohr wurde nun in ein Wasserbad gelegt . dasselbe so lange erwärmt, bis gerade der Platindrath an dem Rohr die Messingte berührte, also ein Strom angezeigt wurde. Dann waren bei der betreffenden nperatur Röhre und Maassstab gleich lang. Aus den bekannten Ausdehnungscoëffiıten des für eine bestimmte Temperatur geaichten Maassstabes und Glasrohres kann ı die absolute Länge desselben für jede Temperatur bestimmen.

Der mittlere Querschnitt der Röhren wird durch Füllen de: mit Quecksilber ermittelt. Am besten würde man wohl die Röhr erhitzen, sodann mit dem unteren Ende in das Quecksilber ein: dasselbe vermittelst einer Luftpumpe bis über das obere Ende der hinaufsaugen, dann das untere Ende mittelst einer, durch eine St sung anzudrückenden Glasplatte verschliessen, sodann das obere des Rohres von der Luftpumpe lösen und ebenso verschliessen. M stimmt genau die Temperatur, lässt das Quecksilber aus dem R ein Gefäss auslaufen, entfernt alle Tropfen durch Klopfen und dur(blasen von Luft in das obere Ende des Rohres vermittelst eines schukballs und wägt das Quecksilber nach der Borda'schen Methc Berücksichtigung des Gewichtsverlustes in der Luft. Da das : sche Gewicht des Quecksilbers bei 0° gegen das des Wassers vc gleich 15,59593 ist, so lässt sich sein Volumen, also auch der n Querschnitt des Rohres bestimmen [1]).

Die Normalröhren werden vermittelst Kautschukstöpseln in \ Glasgefässe mit seitlichen Tubı gefügt, sodann mit diesen sor mit chemisch reinem Quecksilb füllt und durch frisch amalgamiı gel von (6^{mm}) dickem Kupferdı die Leitungen zur Vergleichun Widerstandsetalons eingefügt. I den Querschnitt des Quecksilb den Glasgefässen als unendlich gegen die als Elektroden dieı Endflächen des Quecksilbers in rohr ansehen kann, so ist der ' stand des Quecksilbers im gleich dem eines Quecksilbercy zu setzen, dessen Querschnitt c Rohres, dessen Länge gleich halben Radius ist (vgl. §. 121) ser Widerstand addirt sich z des Rohres selbst.

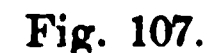


Fig. 107.



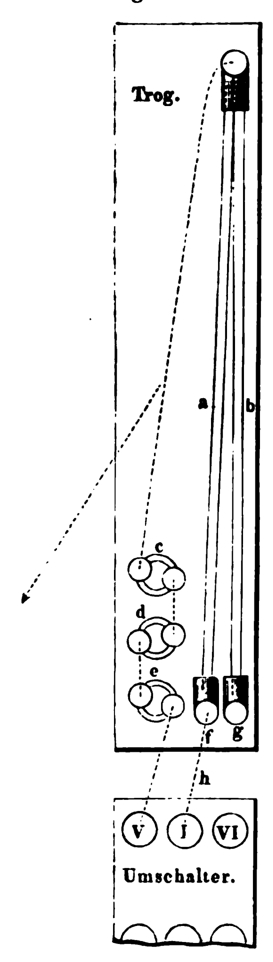
185 Der Widerstand der Normalröhren wird zuerst mit dem von förmig gewundenen und mit Quecksilber gefüllten Glasröhren (Fi; nach der §. 173 beschriebenen Methode mit abwechselnder Verb derselben mit dem Rheostaten durch den Umschalter verglichen

---

[1]) Soll noch grössere Genauigkeit erzielt werden, so kann man das Roh Verschieben eines Quecksilberfadens calibriren und dann nach Bestimmung seine inhaltes unter der Annahme, dass derselbe einen abgestumpften Kegel bildet, seine stand in Normaleinheiten nach den Formeln des §. 116 berechnen.

combinirt eine oder mehrere dieser Röhren so, dass ihr Gesammtwiderstand nicht zu sehr von dem der ersteren differirt, da die Genauigkeit der Bestimmung hiervon abhängt. Die Röhren werden dabei durch dicke, unten amalgamirte Kupferbügel verbunden, die jedesmal, um Verunreinigung des Quecksilbers mit Kupfer zu vermeiden, wodurch der Widerstand desselben abnimmt, vor dem Einlegen an den amalgamirten Stellen sorgfältig abgewischt werden. Die Spiralröhren und Normalröhren liegen in einem Wasserbade. Um den Einfluss des fast zu vernachlässigenden Widerstandes der Kupferbügel (für 1^m des Kupferdrathes ist derselbe kleiner als 0,001 Quecksilbereinheit) zu vermeiden, kann man auch auf der anderen Seite entsprechende Längen von dickem Kupferdrath einschalten. Fig. 108 giebt eine Skizze, in welcher Art die Verbindung zweier Normalröhren *a* und *b* mit drei Spiralröhren *c*, *d*, *e* bei der Vergleichung der Widerstände hergestellt wird. Je nachdem der Drath *h* in den Napf *f* oder *g* eingelegt wird, ist die eine oder andere der Normalröhren den Spiralen *cde* gegenübergestellt.

Fig. 108.



Die bei verschiedenen Combinationen der Spiralröhren angestellten Vergleichungen der Normalröhren differiren um weniger als 0,03 Tausendstel.

181 Für weiteren Gebrauch werden besondere Widerstandsetalons von Drath angefertigt. Zur Darstellung derselben bedient man sich am besten einzelner Metalllegirungen, deren Leitungsfähigkeit durch Verminderung der Härte bei wiederholten Temperaturwechseln so wie bei jedesmaliger Erhöhung der Temperatur sich viel weniger ändert, als die der reinen Metalle. Am zweckmässigsten wählt man Neusilber, dessen Leitungsfähigkeit von 0 bis 100° etwa nur um 4 Proc., oder eine Legirung von 3 Thln. Platin und 1 Thl. Silber, deren Leitungsfähigkeit nur um 3,1 Proc., oder von 2 Thln. Gold und 1 Thl. Silber, deren Leitungsfähigkeit um 6,5 Proc. abnimmt und

beim Anlassen der hart gezogenen Dräthe nur um 0,3 Proc. steigt [1], aber mit der Zeit sehr constant bleibt.

Siemens benutzt zu seinen Reproductionen der Widerstandseinheit Neusilberdräthe, die er in folgender Weise anordnet: In einer runden Holzbüchse, deren Deckel und Boden von einem 10^{mm} weiten Loch (Fig. 109) durchbrochen ist, ist ein doppelt übersponnener, gut lackirter Neusilberdrath von $0,9^{mm}$ Durchmesser, $1,7^{gr}$ Gewicht und etwa $2,7^{m}$ Länge in einer doppelt gewundenen Spirale eingelegt. In die Büchse

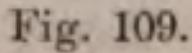
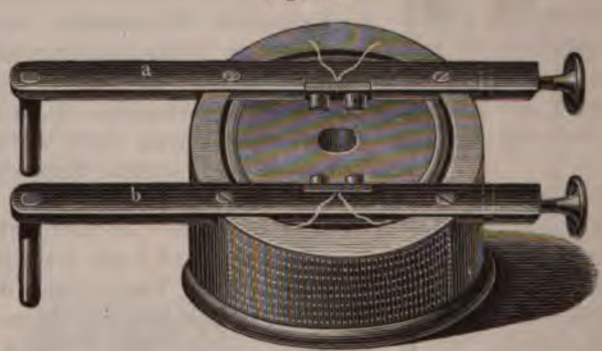


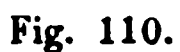
Fig. 109.



sind zwei viereckige Messingstäbe *a* und *b* eingelassen, die auf der einen Seite dicke amalgamirte Kupferdräthe zum Einlegen in Quecksilbernäpfe, auf der anderen Klemmschrauben zum Befestigen starker Leitungsdräthe tragen. Mittelst angeschraubter Messingplatten werden die Enden des Neusilberdrathes gegen die Messingstäbe gegengeklemmt. Das eine Ende wird sogleich verlöthet. Sodann wird der Apparat in dem Apparat zur Widerstandsmessung einer genau justirten Normalröhre oder Spiralröhre gegenübergestellt und sein Widerstand bestimmt. Man berechnet dann, wie viel man etwa die Länge des Neusilberdrathes verändern muss, damit sein Widerstand dem Normalmaass bei 20^{0} C. gleich ist, wobei die Aenderung des Widerstandes des Neusilbers mit der Temperaturerhöhung (0,0004 für 1^{0}) berücksichtigt wird. Hiernach wird das noch freie Ende des Drathes in seiner Klemmung vor- und zurückgezogen, bis der Widerstand des Drathetalons dem der Normalröhre genau gleich ist. Darauf wird auch das bisher freie Ende des Neusilberdrathes festgelöthet. Das Etalon wird nun noch einmal mit dem Normalmaass verglichen und, wenn es sich bei der Löthung verändert haben sollte, bis zu einer Temperatur erwärmt oder abgekühlt, bei der

---

[1]) Matthiessen, Phil. Mag. [4] Vol. XXI, p. 107. 1861*; Rep. Brit. Assoc. 1862. p. 139 folgd.*; 1864. p. 351 folgd.*



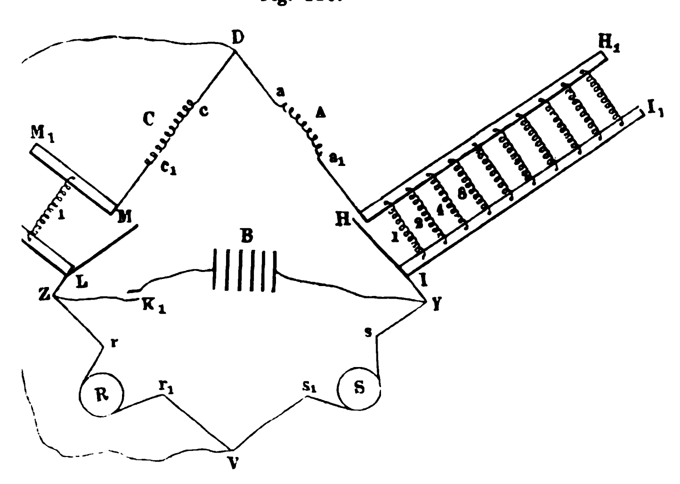
tand dem des Normalmaasses gleich ist. Die betreffende Tem-
s Etalons wird dabei durch ein in die Büchse eingestecktes
er abgelesen und auf der Büchse bemerkt [1]).

rner Widerstandsscalen herzustellen, werden nach Siemens 187
s (l. c.) 10 gleich lange, sorgfältig besponnene Neusilberdräthe,

---

inen Widerstandsetalon mit dem Normalmaass zu vergleichen, wendet Flee-
n (Rep. Brit. Assoc. 1862, p. 159*. 1863, p. 166*) eine etwas abgeän-
er Drathcombination an, die schematisch in Fig. 110 gezeichnet ist. C und
öglichst gleiche, nebeneinander auf dieselbe Rolle gewundene Neusilberdräthe

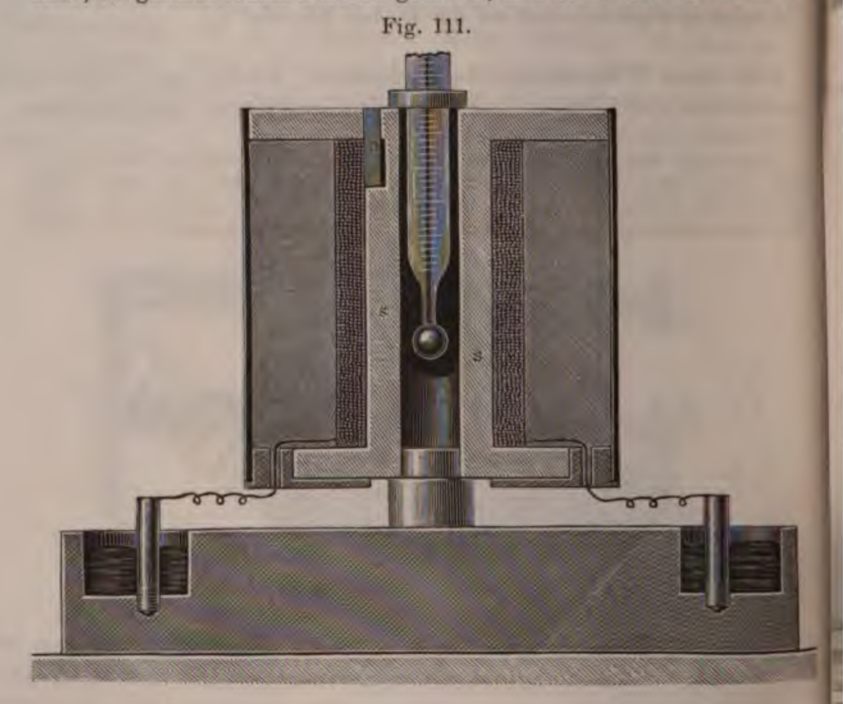
Fig. 110.



Einheiten Widerstand, die durch Dräthe von verschwindendem Widerstand
mit dem Galvanometer G verbunden sind. Durch die Dräthe a_1 Ys und
e mit dem Normalmaass R und dem Etalon S verbunden. r_1 V und s_1 V
iter die Leitung zum Galvanometer G. Die Dräthe ZB und BY stellen die
nit Säule B her. An den Leitungen a_1 Y und c_1 Z sind starke Messingstan-
l MM_1, so wie JJ_1 und HH_1 angebracht, die entweder durch übergelegte
bügel, die in Quecksilbernäpfe eintauchen, aus der Leitung ausgeschlossen
tnehmen derselben durch eine oder mehrere nebeneinander in Quecksilber-
gte Neusilberdrathspiralen verbunden werden können, deren Widerstände sich
A und C wie 1, 2, 4,... 512 : 100 verhalten. Auf diese Weise konnte
R und S nicht gleich waren, durch Einschaltung der Neusilberspiralen bis
ng des Galvanometers auf Null ihren Unterschied bis auf 0,002 Proc. bestim-
ler Einstellung können S und R durch einen Umschalter mit einander ver-
en. Muss sodann, um das Galvanometer auf Null zu bringen, eine Aende-
nstellung vorgenommen werden, so ergiebt sich, ob S verlängert oder ver-
muss, damit beim Umlegen des Umschalters bei gleichbleibender Lage das
auf Null bleibt. Die Leitung zur Säule $ZKBY$ wird bei K_1 durch
el eine kurze Zeit geschlossen und gleich darauf die Leitung zum Galvano-
, um dadurch die Wirkung etwaiger Inductionsströme in den Spiralen auf
neter zu vermeiden. Der von Fleeming Jenkin für diese Drathcombina-
lagene Name, elektrische Waage, kann leicht zu Missverständnissen führen,
anderer Apparat denselben Namen führt.

deren jeder sehr nahe einen Widerstand von 10 Quecksilbereinheiten besitzt, in geschmolzenes Paraffin getaucht, und dann alle auf eine starke

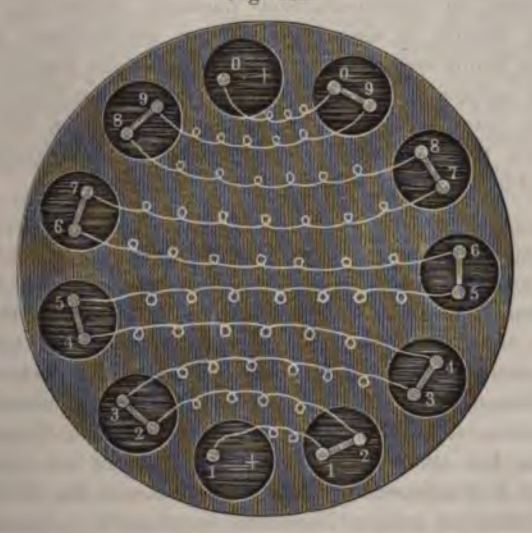
Fig. 111.



Spule S von Kupfer (Fig. 111) aufgewunden, indem man sie dabei zuerst mit ihren Mitten um einen in der Spule vertieft liegenden Elfenbeinstift a herumlegt und nun alle 20 Enden gleichzeitig aufwickelt. Die ganze Rolle wird darauf schwach erwärmt, in geschmolzenes Paraffin getaucht, mit einer dicken Schicht Paraffin bekleidet, mit einem Mantel von Messingblech umhüllt und auf einer Platte von schwarzer Kautschukmasse befestigt. Auf dieser befinden sich 10 Löcher, die mit Quecksilber gefüllt sind und dicke Dräthe von Kupfer enthalten, an welche die Enden der einzelnen Neusilberdräthe, wie Fig. 112 schematisch gezeichnet ist, angelöthet sind. Mittelst der Wheatstone'schen Brücke kann man nun durch Einlegen der Leitungsdräthe in die entsprechenden Quecksilbernäpfe die Widerstände jedes Drathes mit einer Normaleinheit (einer mit Quecksilber gefüllten Glasspirale, die sich in Wasser von solcher Temperatur befand, dass ihr Widerstand genau einer Einheit gleich ist) vergleichen, und ebenso die Dräthe parallel neben einander verbinden und entsprechende Vergleichungen vornehmen. Zuerst werden die vom Rheostat zu den Quecksilbernäpfen führenden Dräthe in einen und denselben Quecksilbernapf gesenkt und so lange abgeändert, bis ihr Wider-

stand vollkommen gleich ist. Sodann werden die zu kurzen oder zu langen Neusilberdräthe von den Kupferdräthen in den Quecksilberlöchern

Fig. 112.



losgelöthet und so lange die Löthung verändert, bis alle ihre Widerstände genau der Einheit gleich sind. Je nachdem man die Dräthe nun alle hinter oder neben einander oder anderweitig combinirt, kann man alle Widerstände zwischen 1 bis 100 aus ihnen zusammenstellen und auch mehrere solcher gleichwerthiger Zusammenstellungen zwischen den Dräthen gleichzeitig neben einander herstellen. Eine Rolle, deren einzelne Dräthe einen Widerstand von je 1000 Einheiten besitzen, kann dann zur Darstellung der Widerstände von 100 bis 10000 dienen u. s. f. [1]).

Ueber die Form der sonst gebräuchlichen Widerstandsscalen haben wir schon §. 161 das Erforderliche gesagt.

VI. Allgemeine Angaben über den Leitungswiderstand.

188 Man kann die Körper in Bezug auf ihr Verhalten gegen den galvanischen Strom in Nichtleiter und Leiter eintheilen, und zwar gelten die durch die Versuche mit Reibungselektricität gefundenen Unterschiede in dieser Beziehung auch vollständig für die galvanischen Erscheinungen. Man kann sich hiervon überzeugen, wenn man die aus jenem Gebiet als Nichtleiter bekannten Körper in den Schliessungskreis einer galvanischen

---

[1]) Dehms, Brix' Zeitschr. Bd. XIV, S. 4. 1867*.

Säule einschaltet, der ausserdem ein sehr empfindliches Galvanometer, ein Froschpräparat u. dergl. m. enthält. Letztere zeigen beim Schliessen des Kreises keinen Strom an, wohl aber beim Einschalten von Leitern. — Körper, welche in geschmolzenem Zustande untersucht werden sollen, werden hierbei in einem Platintiegel geschmolzen, der mit dem einen Pol der Säule verbunden ist; dann wird in die geschmolzene Masse ein mit dem anderen Ende der Leitung verbundener Platindrath eingetaucht. Man kann auch die Substanzen in U-förmigen Röhren schmelzen, in deren beide Schenkel zwei mit den Leitungsdräthen der Säule verbundene Platindräthe gesenkt werden.

189 Auf diese Weise zeigen sich als Nichtleiter [1]): Diamant, Schwefel, Phosphor, flüssiges Chlor, Brom, festes und geschmolzenes Jod, Jod gelöst in Schwefelkohlenstoff oder Chlorschwefel, festes Chlorhydrat, zweifach Chlor- und Jodzinn, Arsenchlorür, Jodschwefel, Chlorphosphor, Chlorkohlenstoff, wasserfreie Schwefelsäure, feste Kieselsäure, Borsäure, Jodsäure, Eisenoxyd, Zinnoxyd, viele organische Verbindungen, wie ätherische Oele, feste Alkaloïde, Harze, Holzfaser, Gummi, Proteinstoffe, genug fast alle Verbindungen, welche nicht aus gleichen Aequivalenten der verbundenen Stoffe bestehen; ebenso die meisten aus gleichen Aequivalenten zweier Elemente bestehenden „binären" Verbindungen im festen Zustande: Magnesia, Kupferoxyd, Quecksilberoxyd, die Salze in fester Form, auch Glas u. s. f. Auch ganz reines Wasser ist jedenfalls ein äusserst schlechter Leiter der Elektricität. Eis verhält sich wie Wasser [2]).

Die Säuren der Fettsäurereihe leiten um so schlechter, je mehr Kohlenstoff sie enthalten, so leitet noch concentrirte Ameisensäure, Essigsäure aber schlecht, geschmolzene Palmitinsäure, Stearinsäure isolirt vollständig. Ebenso verhält sich geschmolzene Benzoësäure [3]).

Endlich ist der luftleere Raum im Torricelli'schen Vacuo ein Nichtleiter. Bei Verbindung der Pole der Säule mit dem Quecksilber eines Barometers und einem in die Kuppe der Glasröhre desselben eingeschmolzenen Platindrath erhält man keinen Strom (vergl. auch das Capitel Inductionsfunken im luftverdünnten Raum).

---

[1]) Die meisten Angaben von Faraday, Exp. Res. Ser. IV, §. 380, 1833* ff. Eine Angabe, dass Jod leiten soll (Inglis, Phil. Mag. [3] T. VII, p. 441 und T. IX, p. 450*) ist von Solly (Phil. Mag. [3] T. VIII, p. 400,* Pogg. Ann. Bd. XXXVII, S. 420, 1836*) und Beetz (Pogg. Ann. Bd. XCII, S. 452, 1854*) widerlegt worden. Die beobachtete Leitungsfähigkeit beruht auf Verunreinigungen. Dass Eis nicht leitet, ist für den galvanischen Strom von Erman (Gilb. Ann. Bd. XI, S. 166, 1802*), Bouvier (ibid. Bd. XIII, S. 434*) u. Faraday (l. c.) gezeigt worden. Die Abwesenheit der Leitung beim Brom, s. Balard (Ann. de Chim. et de Phys. T. XXXII, p. 345, 1826;* Pogg. Ann. Bd. VIII, S. 123)*. — [2]) Vergl. auch Dellmann, Pogg. Ann. Bd. CXXII, S. 334. 1864*. — [3]) Bresten, Arch. véerland. 1866. T. I, p. 296*. Archives Nouv. Ser. T. XXXVIII, p. 60. 1866*.

Unter den übrigen Körpern, welche Leiter des galvanischen Stromes sind, muss man zwei Gruppen unterscheiden. **190**

1) Die Leiter, welche den galvanischen Strom durchlassen, ohne gleichzeitig in ihre Bestandtheile zersetzt zu werden. Zu diesen gehören die Metalle, ihre Legirungen, Graphit, Kohle, eine Reihe von Schwefelmetallen, einige Superoxyde, wie Bleisuperoxyd, Mangansuperoxyd u. s. w.

2) Die Leiter, welche den galvanischen Strom durchlassen und zugleich durch denselben zersetzt werden, die mit dem Namen der Leiter zweiter Klasse bezeichneten Körper, zu denen die binären Verbindungen, die geschmolzenen Salze, wie Chlorblei, Chlorsilber, chlorsaures, kohlensaures, salpetersaures Natron, geschmolzenes Glas u. s. f., auch eine Reihe stark erhitzter und geschmolzener Schwefelmetalle gehören; ebenso die Salze in ihren wässerigen und alkoholischen Lösungen, ferner die ätherischen Lösungen von Quecksilberchlorid, Platinchlorid, salpetersaurem Uranoxydul. Alkalien sollen nach Connel[1]) nicht leiten und nicht zersetzt werden. Alkohol selbst leitet schlecht, Aether noch schlechter.

Man kann sich überzeugen, ob ein Körper in die erste oder zweite Klasse der Leiter gehört, indem man direct untersucht, ob sich an den, in ihn eingesenkten Enden der Leitung oder Elektroden seine Bestandtheile ausgeschieden haben, oder nicht. Das sicherste und empfindlichste Criterium der Zersetzung des dem Strom unterworfenen Körpers ist indess, dass man nach dem Durchleiten des Stromes durch die Körper die in ihnen befindlichen Elektroden schnell von dem Schliessungskreise der Säule loslöst und mit einem sehr empfindlichen Galvanometer verbindet. Die geringste Abscheidung der heterogenen Bestandtheile des Körpers auf den Elektroden erzeugt dann eine elektromotorische Kraft, die Polarisation, welche sich durch einen Strom im Galvanometer zu erkennen giebt. Die Umschaltung des dem Strome unterworfenen Körpers aus dem Schliessungskreise der Säule in den des Galvanometers kann mit den in den ersten Paragraphen des Capitels „Polarisation" näher zu beschreibenden Apparaten vorgenommen werden.

Die beiden Klassen der Leiter unterscheiden sich auch dadurch, dass im Allgemeinen die Leitungsfähigkeit der metallischen Leiter mit der Temperaturerhöhung abnimmt, die der Leiter zweiter Klasse aber zunimmt.

Besondere Beachtung verdient das Verhalten einiger Körper. **191**

Kohlenstoff leitet als Demant nicht, als Graphit leitet er.

Selen[2]) leitet im glasigen amorphen Zustande nicht. Erhitzt man es indess längere Zeit auf 140°C., so dass es in den krystallinischen Zustand übergeht, so leitet es nach der Abkühlung, und sein Leitungsvermögen nimmt mit Erhöhung der Temperatur zu. Bei 217°C. in-

---

[1]) Connel, Phil. Mag. [3] T. XVIII, p. 356, 1840*. — [2]) Hittorf, Pogg. Ann. Bd. LXXXIV, S. 219. 1851*.

dess sinkt die Leitungsfähigkeit plötzlich wieder bedeutend herab, indem das Selen schmilzt.

Aehnlich verhält sich der Phosphor [1]). Der metallische Phosphor leitet schlecht, aber sehr viel besser, als der farblose Phosphor, der ein Isolator ist. Es ist demnach die Leitungsfähigkeit auch der einfachen Körper von ihrem besonderen Zustande abhängig.

Die binären Verbindungen leiten meist im festen Zustande nicht, sondern erst, wenn sie geschmolzen oder in Wasser oder Alkohol gelöst sind. Sie werden dabei alle vom Strome in ihre Bestandtheile zerlegt. Dies rührt daher, dass ihre Theilchen eine gewisse Beweglichkeit besitzen müssen, um durch den Strom von einander getrennt und zu den Elektroden hingeführt werden zu können. Diese Beweglichkeit tritt bei einzelnen Stoffen, welche vor dem Schmelzen erweichen, schon weit unter der Temperatur des eigentlichen Schmelzpunktes ein; so beim Glase, beim Wasserglase u. s. f.

Erwärmt man einen Glasstab, der mit seinen Enden auf zwei mit den Polen der Säule verbundenen Platinplättchen liegt, so zeigt zuerst ein in den Stromkreis eingefügtes Galvanometer einen geringen Ausschlag, indem die auf der Oberfläche condensirte Feuchtigkeit den Strom leitet. Bei stärkerem Erwärmen verschwindet dieselbe, und der Glasstab isolirt vollständig. Bei 200° C. fängt dann nach Beetz [2]) (bei 300° C. nach Becquerel [3]) das Glas wieder an zu leiten. — Bei Einschaltung des menschlichen Körpers in den Schliessungskreis einer Säule von vielen Plattenpaaren, welcher zugleich eine glühende Glasröhre enthält, kann man Schläge von der Säule erhalten [4]). — Dass hierbei auch das Glas zersetzt wird, kann man nach der §. 190 angegebenen Methode zeigen.

Die Zunahme der Leitungsfähigkeit des Glases mit Erhöhung der Temperatur ist wenigstens annähernd von Buff [5]) bestimmt worden. Ein Reagirglas wurde in Quecksilber getaucht und mit Quecksilber gefüllt. Nach dem Erhitzen des äusseren Quecksilbers wurde vermittelst Platindräthen die Verbindung desselben und des inneren Quecksilbers mit einem Daniell'schen Element und einem Galvanometer momentan hergestellt und der erste Ausschlag der Nadel des letzteren bestimmt. Derselbe wurde sodann auch nach Ausschaltung des Glases mit dem Quecksilber aus dem Schliessungskreise gemessen. Aus beiden Werthen ergiebt sich der Widerstand des Glases, wenn man von der hierbei stets stattfindenden Polarisation durch Zersetzung absieht. Der Widerstand r des Glases ist, wenn als Einheit der Widerstand eines Silberdrathes von 345440 Millimeter Länge und 1,5 Millimeter Dicke genommen wird:

---

[1]) Hittorf, Pogg. Ann. Bd. CXXVI, S. 218. 1865*. — [2]) Beetz, Pogg. Ann. Bd. XCII, S. 462, 1854*. — [3]) Becquerel, Compt. Rend. T. XXXVIII, p. 905, 1853*. — [4]) Pfaff, Gilb. Ann. Bd. VII, S. 249, 1801*. — [5]) Buff, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XC, S. 257, 1854*.

Temperatur	r
200°	2582,0
250°	158,3
300°	16,8
350°	11,8
400°	8,4

Der Widerstand nimmt also sehr schnell mit der Temperaturerhöhung ab.

Von einigen binären Verbindungen glaubte man, dass sie beim Erhitzen leiten könnten, ohne zersetzt zu werden. So sollte dies nach Faraday [1]) namentlich beim Quecksilberjodid stattfinden. Diese Ansicht ist indess von Beetz [2]) widerlegt worden.

Als erhitztes Quecksilberjodid, welches bei gewöhnlicher Temperatur schlecht leitet, zwischen Platinelektroden gebracht wurde, und dieselben nach Aufhebung der Verbindung mit der Säule plötzlich mit den Enden des Drathes eines Galvanometers verbunden wurden, erhielt man stets einen Ausschlag. Es findet also eine Leitung und Zersetzung statt. Das Salz begann bei Erhöhung der Temperatur über 110° C. zu leiten, wo das rothe Salz gelb wird und dem Schmelzen nahe ist. Dabei konnte man an der positiven Elektrode Jodabscheidung beobachten. An der negativen Elektrode bildete sich Quecksilberjodür. Wenn auch die Jodmenge nicht ganz derjenigen Silbermenge äquivalent war, welche in einem, zugleich in den Stromkreis eingefügten Silbervoltameter abgeschieden wurde, so rührt dies einmal von einer allmählichen Wiedervereinigung des Jods mit dem Jodür in der Masse selbst, dann auch von einer Verbreitung von metallischem Quecksilber in der Masse her, welches sich aus dem Quecksilberjodür ausgeschieden hatte.

Fluorblei, welches bei gewöhnlicher Temperatur schlecht leitet, soll nach Faraday [3]) bei der Rothgluth schon vor dem Schmelzen, und noch besser nach demselben leiten, ohne zersetzt zu werden. — Indess erhielt Beetz [4]) sowohl Anzeigen von Polarisation der Platinelektroden, sobald das Salz beim Erhitzen zu leiten anfing, als auch nach dem Schmelzen an der negativen Elektrode fast genau die dem abgeschiedenen Silber in Voltameter äquivalente Menge Blei.

Von Chlorblei hat indess Buff [5]) angegeben, dass es unter dem Schmelzpunkt ohne Zersetzung leitet, und erst über den Schmelzpunkt hinaus erhitzt, durch den Strom in seine Bestandtheile zerlegt wird. Ebenso verhält sich Bleioxyd.

192 Die aus ungleichen Aequivalentmengen ihrer Bestandtheile zusammengesetzten Körper leiten meist nicht, wie wir oben

---

[1]) Faraday, Exp. Res. §. 691, 1834, §. 1341, 1838*. — [2]) Beetz, Pogg. Ann. Bd. XCII, S. 457, 1854*. — [3]) Faraday, Exp. Res. §. 1340, 1834*. — [4]) Beetz, l. c. S. 461*. — [5]) Buff, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CX, S. 285, 1859*.

angeführt haben, und werden dabei auch vom Strome nicht zersetzt, selbst wenn sie flüssig sind, so die ätherischen Oele u. s. f. — Eine Ausnahme scheint das Zinnchlorid und Antimonchlorid zu machen, welche zwar im reinen Zustande nicht leiten, wohl aber in ihrer wässerigen Lösung, und in dieser auch zersetzt werden. Indess beruht diese scheinbare Unregelmässigkeit nur darauf, dass jene Stoffe in der Lösung durch das Lösungswasser zersetzt werden.

Andere Ausnahmen bieten sich in dem Verhalten des Kupferchlorürs, Aluminiumchlorids, der Molybdänsäure, Vanadinsäure, vielleicht der Chromsäure, welche nach Buff [1]) im geschmolzenen Zustande leiten und auch zersetzt werden (s. das Capitel Elektrolyse).

Auch die Schwefelverbindungen der Metalle machen eine Ausnahme von den angegebenen Regeln [2]).

Einige derselben leiten, wie die Metalle, schon bei gewöhnlichen Temperaturen, ohne zersetzt zu werden, so namentlich die in der Natur vorkommenden, wie Bleiglanz, Schwefelkies, Zinn- und Kupferkies, Kupferglanz. Von den künstlichen leiten eine Reihe schwarzer Schwefelmetalle gleichfalls metallisch, so: Schwefelblei, Schwefelwismuth, einfach und halb Schwefelquecksilber, Schwefeleisen, Schwefelnickel, Schwefelkobalt. Dagegen leitet das rothe Schwefelquecksilber, der Zinnober, nicht. Die gelben und weissen Schwefelmetalle leiten nicht bei gewöhnlicher, sondern erst bei höherer Temperatur. Aehnlich verhält sich auch Schwefelsilber und Halbschwefelkupfer und auch Zinnsulfür. Diese Körper zersetzen sich sodann bei den höheren Temperaturen und verhalten sich als Leiter zweiter Klasse. Dabei tritt wiederum das interessante Verhalten ein, dass sie schon weit unter ihrem eigentlichen Schmelzpunkt zu leiten beginnen. — Dieses Verhalten ist von Hittorf [3]) untersucht worden.

Giesst man reines Halbschwefelkupfer, Cu_2S, erhalten durch Weissglühen von Einfach-Schwefelkupfer, in Stangen aus, legt dieselben in Glasröhren und schmilzt in ihre Enden Platindräthe ein, die mit den Polen einer Säule verbunden sind, so leiten dieselben, wenn sie nicht geringe Beimengungen des metallisch gut leitenden CuS enthalten, den Strom sehr schlecht, wie die geringe Abweichung eines in den Stromkreis eingefügten Galvanometers zeigt. — Bei Erhöhung der Temperatur nimmt die Leitungsfähigkeit zu, und bei 110°C. treten aus den Stangen am negativen Platindrath haarförmige Vegetationen von Kupfer hervor, die allmählich zum positiven Drath fortwachsen und die Stangen sprengen, während am positiven Drath selbst sich Einfach-Schwefelkupfer (CuS) bildet. Ein Strom von 4 bis 6 Grove'schen Elementen entwickelt schon für sich im Stab eine genügende Wärmemenge, so dass es keiner äusseren Erwärmung mehr bedarf, um diese Versuche anzustellen.

---

[1]) Buff, l. c. S. 175*. — [2]) Faraday, Exp. Res. §. 432 u. f. 1833*. — [3]) Hittorf, Pogg. Ann. Bd. LXXXIV, S. 1, 1851*.

erbindet man nach dem Durchleiten eines Stromes durch solche die Enden derselben mit Ausschluss der Säule direct mit den Enden ılvanometerdrathes, so zeigt die Ablenkung seiner Nadel, dass durch indurchleiten des Stromes in den Stäben die elektromotorische Kraft larisation entstanden ist, welche von der Ausscheidung der heteroge- ubstanzen an den Platinelektroden herrührt.

Mit der leichteren Zersetzbarkeit bei höherer Temperatur nimmt auch der Widerstand des Halb-Schwefelkupfers ab, so dass bei ıchen Strömen der Widerstand eines Stabes von 15,2 Millimeter e und 5,5 Millimeter Dicke gleich ist bei

0°	51°	103°	107°	192°
130	120	22,4	9,4	2

Als Einheit der Widerstände ist der Widerstand eines Platindrathes 0,4987 Millimeter Durchmesser und 9 Meter Länge angenommen.

Schwefelsilber, erhalten durch Schmelzen von Silber, welches aus silber reducirt war, mit Schwefel, verhält sich ebenso. — Werden s die Enden des Stabes mit Zinkblechelektroden umgeben, so schei- sich an der positiven Elektrode Schwefel aus, der sich nicht mit Elektrode verbindet und darauf einen nicht leitenden Ueberzug bil- Dieser verhindert, dass mit Erhöhung der Temperatur die Leitungs- gkeit zunimmt. Kehrt man aber dann den Strom um, dass sich daselbst Silber ausscheidet, so ist die Leitung hergestellt. Die Wider- de eines erwärmten Stabes von 20^{mm} Länge und 5,3^{mm} Durchmesser in der oben angeführten Einheit bei

84,1°	158,2°	170°	180,5°
537	40,5	13,8	0,88

Beim Abkühlen hört unter 160°C. die Leitung plötzlich auf, indem scheinlich durch die Erkältung der in den Stäben gebildete, die Le- vermittelnde Silberfaden zerreisst.

Selensilber und Selenkupfer leiten metallisch; ihr Widerstand ıst mit Erhöhung der Temperatur. So ist derselbe gegen Pl... Einheit:

	bei 0°	bei 100°
Selensilber	24,5	31,8
Halbselenkupfer	155,5	278,9

Sehr bemerkenswerth ist es, dass nach Buff's Versuchen [illegible] Leitungsfähigkeit der bei gewöhnlicher Temperatur metallisch [illegible] Schwefelmetalle, z. B. Bleiglanz, mit der Temperatur[illegible] m dem Verhalten bei reinen Metallen, zuneh[illegible] ıte vielleicht hiernach vermuthen, dass bei [illegible] imum der Leitungsfähigkeit bei einer gewissen T[illegible] e, unter welcher die Körper metallisch, über [illegible] ter Classe unter gleichzeitiger Zersetzung leiten [illegible]

verhalten sich nach Buff auch die bei gewöhnlicher Temperatur metallisch leitenden Superoxyde, wie Braunstein, auch Zinnstein, Chromoxyd, Rotheisenstein.

193 Einige pulverförmige und sehr poröse Körper, welche den Strom, ohne zersetzt zu werden, wie die Metalle leiten, zeigen das anomale Verhalten, dass bei höherer Temperatur ihre Leitungsfähigkeit sich erhöht; so einige Metalloxyde, auch Wasserkies nach Meidinger[1]), Graphit und Holzkohle nach Matthiessen[2]). Der Grund hiervon scheint indess nur ein secundärer zu sein, indem die Theilchen dieser Körper, welche nur lose nebeneinander liegen, bei ihrer Ausdehnung durch die Wärme stärker aneinander gepresst werden und so einander an mehreren Punkten berühren, als vorher.

Ganz analog verhalten sich Feilspäne von Messing oder Eisen oder Platinschwamm, durch die man den Strom leitet und die man dann erwärmt. Liegen die Theile jener Körper fester aneinander, wie z. B. in der sehr festen Pariser Gaskohle, so zeigen sie das abnorme Verhalten nicht[3]).

VII. Numerische Angaben über den Widerstand der metallischen Leiter.

194 Von den numerischen Bestimmungen der Leitungsfähigkeiten der Metalle und Legirungen führen wir nur diejenigen an, bei denen nicht eine entschieden unrichtige Methode benutzt worden ist. Wir erwähnen zuerst eine Reihe älterer Bestimmungen mit käuflichen Metallen, bei denen auf die Reinheit der verwendeten Stoffe weniger geachtet worden ist.

1) Davy. Nach der §. 90 beschriebenen Methode.
2) Becquerel. Mit dem Differentialgalvanometer, ähnlich wie §. 90 beschrieben ist.
3) Ohm. Gleich dicke Dräthe von verschiedenem Stoffe wurden abwechselnd in den Schliessungskreis einer Hydrosäule eingefügt, und der eine so weit verkürzt, bis das gleichzeitig eingeschaltete Galvanometer jedesmal eine gleiche Ablenkung zeigte. Vor den Versuchen war die Wirkung der Säule durch längere Schliessung auf einen einigermaassen constanten Zustand gekommen.
4) Christie. Die Methode, durch welche die Widerstände je zweier gleich dicker Dräthe verglichen wurden, ist ganz ähnlich der

---

[1]) Meidinger, Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLVIII, S. 364. 1858*. — [2]) Matthiessen, Pogg. Ann. Bd. CIII, S. 432. 1858*. — [3]) Beetz, Pogg. Ann. Bd. CXI, S. 619. 1860*. —

von Svanberg modificirten Wheatstone'schen Methode (§. 168 b). Als Stromerreger wurde eine auf den Anker eines Magnetes gewundene Spirale benutzt, in der beim Abreissen des Ankers ein Strom inducirt wurde.

5) Lenz. Nach der Methode §. 164 I. Der Strom wurde durch Abreissen des mit einer Drathspirale umwundenen Ankers eines Magnetes erzeugt. Die zu untersuchenden Dräthe waren zu einer Spirale aufgewickelt, in deren Innerem sich ein Thermometer befand. Sie wurden in einem Oelbade erwärmt.

6) Pouillet. I. Vermittelst Thermoströme.

7) „ II. Vermittelst zweier, in die beiden Schliessungskreise eines Differentialgalvanometers eingefügter Thermoelemente (vergl. §. 167).

8) E. Becquerel. Vermittelst des, in die zwei Schliessungen eines Differentialgalvanometers verzweigten Stromes einer Hydrosäule (vergl. §. 167). Um den Einfluss der Erwärmung zu bestimmen, wurden die Dräthe auf ein, in ein Reagirglas gestelltes Glasrohr gewunden. Das Reagirglas war mit Oel gefüllt und enthielt neben dem Drath ein Thermometer. Es wurde in einem Wasserbade erhitzt.

9) Buff. Mittelst einer constanten hydroelektrischen Säule. Der untersuchte Drath und Rheostat wurden nach einander in den Schliessungskreis eingefügt.

0) Frick und Müller. Mittelst der Wheatstone'schen Stromverzweigung.

1) Lamy. Vermittelst des Differentialgalvanometers. Als Rheostat diente ein Silberdrath. Die untersuchten Dräthe wurden durch Pressung erhalten.

2) Arndtsen. Mit einem Differentialgalvanometer mit Spiegelablesung, in dem zu beiden Seiten der Magnetnadel die in entgegengesetzter Richtung vom Strom durchflossenen Spiralen sich befanden. Als Rheostat diente in den meisten Fällen ein Kupferdrath mit einer lose darauf verschiebbaren Klemmschraube. Der Widerstand des Platins wurde nach der Wheatstone'schen Methode mit dem der Windungen des Neusilberdrathes eines Wheatstone'schen Rheostaten mit zwei Walzen verglichen. Der Widerstand des Nickels wurde mit dem eines Kupferdrathes verglichen, indem erst beide einzeln, dann beide neben- und beide hintereinander in den Stromkreis eingefügt wurden. Aus den vier beobachteten Intensitäten lässt sich das Verhältniss der Widerstände bestimmen.

13) Matthiessen. Nach der Methode der Wheatstone'schen Stromverzweigung (§. 169). Als Rheostat diente ein Kupferdrath, an welchem ein gegen ihn schleifendes Kupferblech verschoben wurde. Viele Metalle wurden durch Pressung aus einem, in

einem Stahlcylinder befindlichen Loche in Drathform erhalten. Die Dräthe der leicht oxydirbaren Metalle, Kalium, Natrium, wurden unter Steinöl gepresst.

14) Wiedemann. Methode der Stromverzweigung mittelst eines Neumann'schen Rheostaten.

In den meisten Fällen sind die Beobachtungsreihen in der Weise umgerechnet, dass die Leitungsfähigkeit des Silbers gleich 100 gesetzt wurde. Nur da, wo eine zuverlässige Bestimmung für reines Silber fehlte, z. B. bei Ohm und Pouillet, wurden die Werthe auf die Leitungsfähigkeit des Kupfers, Platins oder Quecksilbers gleich 100 bezogen.

Den für die galvanische Leitungsfähigkeit gefundenen Werthen sind am Schluss die von Riess für die Leitung der Reibungselektricität und von mir und Franz für die Leitung der Wärme bestimmten numerischen Resultate der Vergleichung halber beigefügt (s. die Tabelle auf Seite 293).

Ferner:

Silber	100	Matthiessen
Natrium . . .	37,43	„
„ .	24—25	Lamy
Aluminium .	33,76	Matthiessen
„ .	50,1	Buff (aus Kryolith, weich)
„ .	47,4	„ (käuflich, spröde)
„ .	56,39	Arndtsen
„ .	50,83	Arndtsen
„ .	(51,5)	Poggendorff (Kupfer = 100) [1]
Magnesium .	25,47	Matthiessen
Calcium . . .	22,14	„
Cadmium . .	22,10	„
„ .	24,58	E. Becquerel
Kalium . . .	20,84	Matthiessen
„ .	18—17	Lamy
„ .	1,7	Becquerel
Lithium . . .	19,00	Matthiessen
Nickel	14,47	Arndtsen
Strontium . .	6,71	Matthiessen
Graphit . .	0,0693—0,395	„
Gaskohle .	0,0386	„
Bunsen's Kohle . .	0,0029	„
Tellur . . .	0,00077	„
Rother Phosphor	0,00000123	„

Die Leitungsfähigkeit einiger Legirungen ist folgende:

[1]) Poggendorff, Pogg. Ann. Bd. XCVII, S. 643. 1856*.

	Davy[1]).	Becquerel[2]).	Ohm[3])	Christie[4]).	Lenz[5]).	Pouillet[6]).	Pouillet[7]).	E. Becquerel[8]).	Buff[9]).	Frick und Müller[10]).	Lamy[11]).	Arndtsen[12]).	Matthiessen[13]).	Wiedemann[14]).	f. Reibungselektricität: Riess[15]).	für Wärme: Wiedemann u. Franz[16]).
Silber . . .	100	100	35,6	100	100	860*)	5152**)	100***)	100†) 96,0††)	—	100	100	100	—	100	100
Kupfer . .	91,7	135,9	100	65,8	73,4	738	3838	91,517	93,9	100	90	98,69	77,43 72,06	79,3	66,7	73,6
Gold . . .	66,7	127,2	57,4	72,8	58,6	623	3975	64,960	—	—	—	—	55,19	—	59,0	53,2
Zink	—	38,7	33,3	34,3	—	—	—	24,063	—	—	—	—	27,39	27,3	—	28,1
Zinn	—	21,1	16,8	16,6	22,6	—	—	14,014	—	—	—	—	11,45	17,0	10,0	14,5—15,2
Eisen . . .	13,3	21,5	17,4	14,7	13,1	121	600—700	12,350	14,77	15,9	—	14,83	14,44	—	12,0	11,9
Palladium .	16,0	—	—	—	—	—	5791	13,977	—	—	—	—	12,64	—	—	—
Platin . . .	16,7	22,2	17,1	16,1	10,3	100	855	7,932	—	—	13	14,55	10,53	—	10,4	8,4
Blei	63,3	11,3	9,7	8,2	10,7	—	—	8,277	—	—	—	9,16	7,77	—	7,0	8,5
Antimon . .	—	—	—	—	6,5	—	—	—	—	—	—	—	4,29	—	—	—
Quecksilber	—	4,62	—	—	3,4	—	100	1,739	—	—	1,7	—	1,63	—	—	—
Wismuth .	—	—	—	—	1,9	—	—	—	—	—	—	—	1,19	—	—	1,8

*) Silber mit 0,014 Kupfer. — **) Silber mit 3,7 Proc. fremder Metalle. — ***) Das Silber, Kupfer, Eisen und Platin ausgeglüht. — †) Maximum der Leitungsfähigkeit. — ††) Rein, weich, aber elastisch.

1) Davy, Phil. Trans. 1821, T. II, p. 433*; Gilb. Ann. Bd. LXXI, S. 253*. — 2) Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. T. XXXII, p. 428, 1828*; Pogg. Ann. Bd. VIII, S. 358*. — 3) Ohm, Schweigg. Journ. Bd. XLVI, S. 141. 1826*. — 4) Christie, Phil. Trans. 1833, T. 1, p. 95*. — 5) Lenz, Pogg. Ann. Bd. XXXIV, S. 418. 1835* und Bd. XLV, S. 105, 1838*. — 6) Pouillet, Traité T. I, p. 74*; Pogg. Ann. Bd. XV, S. 92. 1829*. — 7) Pouillet, Ann. de Chim. et de Phys. [3] T. XVII, p. 244. 1846*. — 8) E. Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. [3] T. XVII, p. 266. 1846*. — 9) Buff, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CII, S. 283. 1857*. — 10) Frick u. Müller, Fortschritte, S. 306. 1849*. — 11) Lamy, Ann. de Chim. et de Phys. T. LI, p. 316. 1856*. — 12) Arndtsen, Pogg. Ann. Bd. CIV, S. 1 u. Bd. CV, S. 148. 1858*. — 13) Matthiessen, Pogg. Ann. Bd. CIII, S. 428. 1858*. — 14) Wiedemann, Pogg. Ann. Bd. CVIII, S. 405. 1859*. — 15) Riess, Reibungselektricität, Bd. I, S. 431*. — 16) Wiedemann u. Franz, Pogg. Ann. Bd. LXXXIX, S. 497. 1853 u. Bd. CVIII, S. 405. 1859*.

	für Elektricität	für Wärme	
Silber	100	100	Wiedemann
8 Kupfer 1 Zink .	25,5	27,3	"
6,5 " 1 " .	30,9	29,9	"
4,7 " 1 " .	29,2	31,1	"
2,1 " 1 " .	25,4	25,8—23,6	"
Messing . . .	21,5	—	Lenz
" . . .	25,4	—	Arndtsen
" . . .	25	—	Frick und Müller
" . . .	18,4	—	Riess
3 Zinn 1 Wismuth	9,0	10,1	Wiedemann
1 " 1 "	4,4	5,6	"
1 " 3 "	2,0	2,3	"
Rose'sches Metall .	3,2	4,0	"
Neusilber	7,52	—	Frick und Müller
"	7,67	—	Matthiessen
"	8,02—8,31	—	Buff
(61,65 Kupfer, 15,75 Nickel u. 22,60 Zink) . .	18,72	—	Arndtsen
Neusilber	5,9	—	Riess
"	—	6,3	Wiedemann
Zinn-Blei Sn Pb .	9,20 (9,09 berechnet)		Matthiessen
" Sn_4Pb .	10,55 (10,31 ")		"
" Sn Pb_4 .	8,26 (8,22 ")		"
Zink-Zinn Zn Sn .	17,43 (17,13 ")		"
Zink-Cadmium ZnCd	23,78 (24,04 ")		"
32 Wismuth 1 Antimon	0,884	—	"
12 Wismuth 1 Zinn	0,519	—	"
1 Zink 2 Antimon	0,413	—	"

Silber (Feingehalt) 0,963	5152	(Quecksilber = 100)	Pouillet
" 0,900	4753	"	"
" 0,857	4221	"	"
" 0,747	3882	"	"
Gold 1,000	3975	"	"
(Feingehalt) 0,951	1338	"	"
" 0,751	714	"	"

195 In Bezug auf den Werth der verschiedenen Methoden haben schon oben der genaueren Beschreibung derselben einige Bemerkun beigefügt.

Einige ältere Beobachtungsreihen geben offenbar einzelne ganz richtige Werthe. — So ist z. B. das Ueberwiegen der Leitungsfähig des Kupfers über die des Silbers bei Becquerel und namentlich

Ohm wohl Beobachtungsfehlern zuzuschreiben. Ebenso ist die Stellung des Bleis in der von Davy angegebenen Reihe unrichtig, die trotz der so unvollkommenen Methode doch meist Resultate giebt, welche sich den neueren Beobachtungen nahe anschliessen; so auch die hohe Stellung des Goldes bei Becquerel. Ebenso ist die abweichend hohe Stellung des von Arndtsen angewandten Kupfers, die niedrige Stellung des Zinns bei Matthiessen, die Verschiedenheiten der Angaben von Lamy und Matthiessen für das Kalium und Natrium hervorzuheben. Die letzteren Resultate können indess wohl durch Mängel in der Continuität der gepressten Dräthe bedingt sein. Auch die Angaben für Platin variiren sehr bedeutend.

196 Die meisten der vorher erwähnten Resultate gelten entweder für die Temperatur 0° oder die mittlere Temperatur. Es nimmt indess die Leitungsfähigkeit der Metalle mit Erhöhung der Temperatur ab.

Die älteren Resultate in dieser Beziehung sind auf folgender Tabelle enthalten. Die direct erhaltenen Werthe sind so umgerechnet worden, dass stets die Leitungsfähigkeit oder der Widerstand jedes Metalls bei 0° gleich 100 angenommen ist. Will man den relativen Widerstand der Metalle bei einer beliebigen Temperatur finden, so sind die Zahlen der vorliegenden Tabelle mit den entsprechenden Werthen der im §. 194 aufgeführten Tabelle zu multipliciren.

(Siehe die Tabelle auf folgender Seite.)

197 Für chemisch reine Metalle sind die Untersuchungen der Leitungsfähigkeit in neuester Zeit in grosser Ausdehnung von Matthiessen[1]) im Verein mit v. Bose und Anderen mittelst der Wheatstone-Kirchhoff'schen Drathcombination (§. 169) vorgenommen worden. — Die Dräthe wurden in einer, der Länge nach zur Hälfte abgesprengten Glasröhre in einem Blechtrog mit doppelten Wänden, der mit Oel gefüllt war, erhitzt. Von ihren Enden führten dicke Kupferdrähte nach Aussen, welche durch Quecksilber mit den übrigen Theilen der Leitung in Verbindung standen.

Es wurde durch Versuche nachgewiesen, dass eine Nebenleitung durch das Oel wegen seiner schlechten Leitungsfähigkeit auch bei höheren Temperaturen nicht stattfand; ebenso wenig war eine Firnissschicht (Schellack) von Einfluss, mit welcher die durch Oel angreifbaren Dräthe überzogen werden mussten. Die zur Vergleichung benutzten Normaldräthe bestanden aus weichem Neusilber; auch sie waren an dicke Kupferdräthe gelöthet und lagen in Oel. Ihre Leitungsfähigkeit änderte sich bei der Temperaturerhöhung um t^0 C., nach der Formel

$$\lambda = 7{,}803 - 0{,}0034619\,t + 0{,}0000003951\,t^2.$$

So ergaben sich für die chemisch reinen Metalle die in der Tabelle auf S. 297 zusammengestellten Resultate.

---

[1]) A. Matthiessen u. A. v. Bose, Pogg. Ann. Bd. CXV, S. 353. 1862*.

	Lenz [1]).	Müller.	E. Becquerel.	Arndtsen.	Matthiessen.	Mousson.
	Leitungsfähigkeit.	Widerstand.	Widerstand.	Widerstand.	Leitungsfähigkeit.	Widerstand.
r . . .	$100 - 0{,}36568\,t + 0{,}000590\,t^2$	—	$100 + 0{,}4022\,t$	$100 + 0{,}34142\,t$	—	—
pfer . .	$100 - 0{,}31368\,t + 0{,}000437\,t^2$	—	$100 + 0{,}4097\,t$	1) $100 + 0{,}39402\,t$ 2) $100 + 0{,}36889\,t$	—	$100 + 0{,}28237\,t$
Gold . . .	$100 - 0{,}21340\,t + 0{,}0003056\,t^2$	—	$100 + 0{,}3397\,t$	—	—	—
Aluminium .	—	—	—	1) $100 + 0{,}31079\,t$ 2) $100 + 0{,}36386\,t$	—	—
Natrium . .	—	—	—	—	$100 - 0{,}36007\,t$ $+ 0{,}00038746\,t^2$ (unter 95,4° C.)	—
Cadmium .	—	—	$100 + 0{,}4010\,t$	—	—	—
Kalium . .	—	—	—	—	$100 - 0{,}4067\,t + 0{,}0011163\,t^2$ (unter 46,8° C.)	—
Zink . . .	—	$100 + 0{,}387\,t$	$100 + 0{,}3675\,t$	—	—	—
Zinn . . .	$100 - 0{,}41420\,t + 0{,}00076961\,t^2$	—	Käuflich I. $100 + 0{,}5042\,t$ Ziemlich rein II. $100 + 0{,}6188\,t$	—	—	—
Eisen . . .	$100 - 0{,}47200\,t + 0{,}000847\,t^2$	wie Lenz	$100 + 0{,}4726\,t$	$100 + 0{,}41304\,t$	—	Eisen: $100 + 0{,}42065\,t$ Stahl: $100 + \begin{cases} 0{,}40557\,t \\ 0{,}42404\,t \end{cases}$
Blei	$100 - 0{,}41600\,t + 0{,}00076961\,t^2$	—	$100 + 0{,}1349\,t$	$100 + 0{,}376768\,t$	—	—
Platin . . .	$100 - 0{,}27461\,t + 0{,}000465\,t^2$	—	$100 + 0{,}1861\,t$	$100 + 0{,}32724\,t$	Die Leitungsfähigkeit des Natriums bei 0° C. ist gleich 40,52, die des Kaliums gleich 22,62 (Silber = 100)	—
Quecksilber	—	$100 + 0{,}118\,t$	$100 + 0{,}1010\,t$	—	—	—
Messing . .	$100 - 0{,}17120\,t + 0{,}000209\,t^2$	—	—	$100 + 0{,}16619\,t + 0{,}0002034\,t^2$	—	Der Coëfficient nimmt mit wachsender Temperatur ein wenig ab.
Argentan .	—	—	—	$100 + 0{,}038736\,t$ $- 0{,}000055776\,t^2$	—	—

Der Werth λ ist die Leitungsfähigkeit des Metalls bei 0° gegen die des harten Silbers bei 0°, welche gleich 100 gesetzt ist; λ_1 ist die Leitungsfähigkeit des Metalls bei der Temperatur t, wenn dieselbe bei 0° gleich 100 gesetzt ist; die Zahl in Klammern bezeichnet die Zahl der Beobachtungsreihen.

		λ		λ_1
Silber	hart	100	(6)	$100 - 0{,}38287\,t + 0{,}0009848\,t^2$
	weich	108,74		
Kupfer	hart	99,95	(6)	$100 - 0{,}38701\,t + 0{,}0009009\,t^2$
	weich	102,21		
Gold	hart	77,96	(5)	$100 - 0{,}36745\,t + 0{,}0008443\,t^2$
	weich	79,33		
Zink		29,02	(3)	$100 - 0{,}37047\,t + 0{,}0008274\,t^2$
Cadmium		23,72	(3)	$100 - 0{,}36871\,t + 0{,}0007575\,t^2$
Zinn		12,36	(3)	$100 - 0{,}36029\,t + 0{,}0006136\,t^2$
Blei		8,32	(3)	$100 - 0{,}38756\,t + 0{,}0009146\,t^2$
Arsen		4,76	(2)	$100 - 0{,}38996\,t + 0{,}0008879\,t^2$
Antimon		4,62	(3)	$100 - 0{,}39826\,t + 0{,}0010364\,t^2$
Wismuth		1,25	(3)	$100 - 0{,}35216\,t + 0{,}0005728\,t^2$
Thallium[1]		9,16	(3)	$100 - 0{,}40264\,t + 0{,}0008844\,t^2$
Eisen[2]				$100 - 0{,}51182\,t + 0{,}0012915\,t^2$

Beim Silber, Kupfer oder Gold waren die Aenderungen der Leitungsfähigkeit bei harten und weichen Dräthen kaum verschieden. Die Cadmiumdräthe werden beim Erhitzen spröde, ohne dass jedoch nach dem Erkalten ihre Leitungsfähigkeit geändert ist; bei den Dräthen von Silber, und ebenso bei einigen Dräthen von Kupfer wirkt lang andauerndes Erhitzen auf 100° wie das Weichmachen. Beim Antimon nimmt bei mehrtägigem Erhitzen die Leitungsfähigkeit ab; die vom Wismuth nimmt sehr schnell zu bis um 22 Proc.

Aus diesen Angaben ist ersichtlich, dass die Leitungsfähigkeit der reinen festen Metalle mit der Temperaturerhöhung sich fast genau nach demselben Verhältniss ändert. Indess nimmt die Leitungsfähigkeit nicht proportional der Temperaturzunahme ab, sondern bei allen Metallen ist den Formeln nach ein Glied beizufügen, welches t^2 enthält.

Bei der Erwärmung von Tellurdräthen zeigen sich grosse Unregelmässigkeiten, indem verschiedene Dräthe sich durchaus nicht gleich verhalten, selbst wenn sie vorher sehr lange erhitzt worden sind. Beim ersten Erhitzen nimmt die Leitungsfähigkeit bis zur Temperatur von etwa 70 bis 80° ab, wie bei allen übrigen Metallen, nur nicht in einem constanten Verhältniss; bei höheren Temperaturen steigt dann die Lei-

[1]) Lucien de la Rive findet den Leitungswiderstand des Thalliums nach der Wheatstone'schen Methode gegen Silber gleich 100, gleich 8,54 $(1 + 0{,}0038\,t)$. Archives N. S. Vol. XVII, p. 67. 1863*. — [2]) Aus reinem schwefelsauren Eisenoxydul galvanoplastisch niedergeschlagen.

tungsfähigkeit. Bei wiederholtem Erhitzen sinkt die Temperatur des Wendepunktes immer mehr, so dass bei einzelnen Stäben zuletzt die Leitungsfähigkeit beim Erwärmen von 0^0 an zunimmt. Zugleich nimmt bei lang andauerndem Erwärmen die Leitungsfähigkeit immer mehr und sehr langsam ab (bei einem Stabe im Verhältniss von etwa 100:4). Es verhält sich also Tellur nach wiederholtem Erhitzen wie die Metalloide, von denen auch Selen (nach Hittorf), und auch Graphit und Gaskohle (nach Matthiessen, vgl. §. 193) ihre Leitungsfähigkeit beim Erwärmen vermehren.

198 Bei dem flüssigen Quecksilber ist die Aenderung der Leitungsfähigkeit mit der Temperaturerhöhung eine andere, als bei den festen Metallen, wie auch schon die früheren Beobachter gefunden. Nach Matthiessen und v. Bose (l. c. S. 295) würde für Quecksilber $\lambda = 1{,}656$ gegen Silber gleich 100 sein. Bei verschiedenen Temperaturen stellt sich dann die Leitungsfähigkeit des Quecksilbers, wenn dieselbe bei 0^0 gleich 100 gesetzt wird, nach denselben Beobachtern, so wie nach anderen Physikern durch folgende Formel dar:

Matthiessen und v. Bose $\lambda_1 = 100 - 0{,}07443\,t + 0{,}0008263\,t^2$
Müller (l. c. S. 295) . . . $\lambda_1 = 100 - 0{,}118\,t$
E. Becquerel (l. c. S. 296) $\lambda_1 = 100 - 0{,}104\,t$
Siemens [1]) . . . . $\lambda_1 = 100 - 0{,}0985\,t$
Schröder van der Kolk [2]) $\lambda_1 = 100 - 0{,}086\,t.$

Während also die übrigen Beobachter gefunden haben, dass die Leitungsfähigkeit des Quecksilbers der Temperatur proportional zunimmt, finden Matthiessen und van Bose eine kleine Abweichung von diesem Verhältniss.

Die Bestimmungen von Siemens geschahen mittelst der Wheatstone'schen Drathcombination. Das Quecksilber befand sich in zwei Spiralröhren von Glas, welche in Gefässen voll Wasser lagen, deren eines durch langsam hineingeleiteten Dampf erwärmt wurde.

Schröder van der Kolk verglich nach seiner §. 165 beschriebenen Methode den Widerstand von Uförmigen, mit Quecksilber gefüllten Barometerröhren, zu denen die Leitung durch Eisendräthe vermittelt war, mit dem Widerstand von vielfach gebogenen, mit Quecksilber gefüllten Röhren, die in einem Wasserbad erhitzt wurden. Durch Vergleichung der Widerstände zweier verschieden langer Röhren konnte die Aenderung der Widerstände des Quecksilbers allein mit der Temperatur gemessen werden.

199 Aus den bisher mitgetheilten Zahlenwerthen ergeben sich einige allgemeinere Resultate:

---

[1]) Siemens, Pogg. Ann. Bd. CXIII, S. 104. 1861*. — [2]) Schröder van der Kolk, Pogg. Ann. Bd. CX, S. 471. 1860*.

1) Zuerst ist die von Riess beobachtete Leitungsfähigkeit der Metalle und einzelner Legirungen für Reibungselektricität nahe dieselbe, wie für den galvanischen Strom, mag er nun durch gewöhnliche Elemente mit Flüssigkeiten, durch Thermoelemente oder durch Magnetoinduction erzeugt worden sein.

2) Sodann stimmen die von mir und Franz gefundenen Werthe der Leitungsfähigkeiten der Metalle und ihrer Legirungen für die Wärme sehr nahe mit den entsprechenden Werthen für die elektrische Leitungsfähigkeit überein. Die Fortpflanzung der Wärme und Elektricität muss also im Allgemeinen in gleicher Weise von ihrer Natur abhängen [1]).

3) Nimmt man an, dass die Abweichungen von der Proportionalität der Zunahme des Widerstandes der reinen Metalle mit der Temperaturerhöhung nur durch secundäre Ursachen, z. B. Aenderungen der Härte u. s. f., bedingt sind, so ergiebt sich als mittlerer Coëfficient der Abnahme der Leitungsfähigkeit zwischen 0 und 100° die Zahl 29,307, oder als Coëfficient der Zunahme des Widerstandes die Zahl 0,3412. Dieser Werth ist von dem Ausdehnungscoëfficienten der permanenten Gase innerhalb derselben Temperaturdifferenz (0,3665) nicht sehr verschieden. Würde dieser Werth dem wirklichen Coëfficienten der Aenderung des Leitungswiderstandes für alle Metalle nach Abzug der secundären störenden Einflüsse entsprechen, so wäre **der Leitungswiderstand der Metalle proportional der absoluten Temperatur** [2]).

Bei den flüssigen Metallen, z. B. Quecksilber, ergiebt sich ein anderer, viel kleinerer Coëfficient der Zunahme des Widerstandes.

Für die Leitungsfähigkeit einer Reihe von Legirungen finden nach 200 Matthiessen [3]) und Holzmann folgende Gesetze statt:

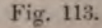
1) Die Legirungen einer Reihe A von Metallen, Blei, Zinn, Cadmium, Zink unter einander haben das mittlere Leitungsvermögen der in ihnen gemischten Volumina der einzelnen Metalle.

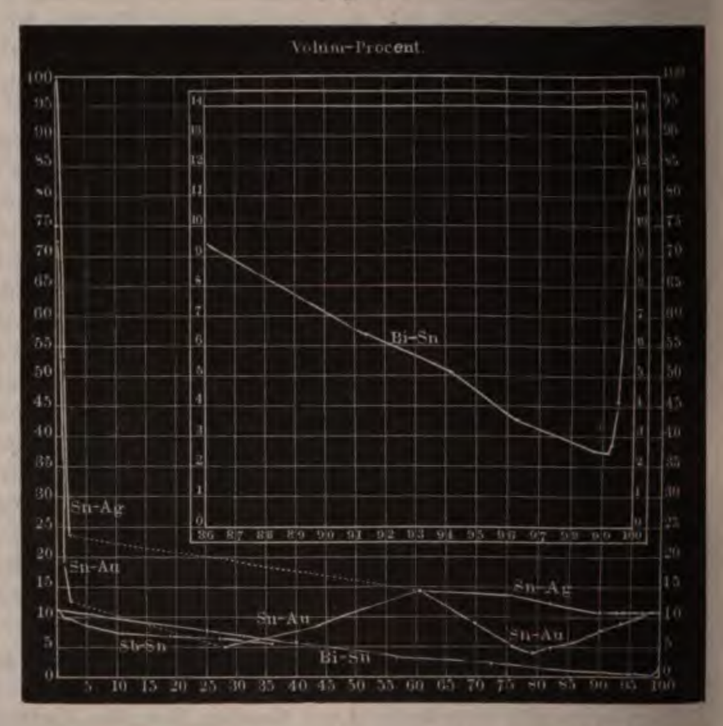
2) Die Legirungen anderer Metalle B, als Wismuth, Quecksilber, Antimon, Platin, Palladium, Eisen, Aluminium, Natrium, Gold, Kupfer, Silber,

---

[1]) Befestigt man gleich lange und dicke Spiralen von verschiedenen Metalldräthen in gleich grossen Glaskugeln, die unten in Glasröhren enden, welche in gefärbten Weingeist tauchen, verbindet die Spiralen durch dicke Kupferdräthe hintereinander und leitet durch alle denselben Strom, so kann man an dem Sinken des Weingeistes die ungleiche Erwärmung der Dräthe, mithin ihre relative Leitungsfähigkeit erkennen. Stellt man neben diesen Apparat einen ähnlichen, in dessen Glaskugeln die Enden gleich langer und dicker horizontaler Metallstäbe eingesetzt sind, die an den anderen Enden durch ein Wasserbad erwärmt werden, so zeigt sich an diesem Apparat die ungleiche Leitungsfähigkeit der Metalle für Wärme und man erkennt leicht, dass die besten Wärmeleiter auch zugleich die besten Elektricitätsleiter sind. s. Hockin und Matthiessen, Phil. Mag. [4] T. XXXV, p. 299. 1868*. — [2]) Clausius, Pogg. Ann. Bd. CIV, S. 650. 1858*. — [3]) Matthiessen, Pogg. Ann. Bd. CX, S. 190. 1860*.

auch Thallium [1]) mit den Metallen *A* zeigen schon bei einem sehr geringen Gehalt an Metall *A* eine bedeutend kleinere Leitungsfähigkeit, als aus der Zusammensetzung berechnet werden kann. Dagegen ändert sich die Leitungsfähigkeit von *A* selbst durch einen grösseren Zusatz von *B* nur wenig. Die Curven (Fig. 113 und 114) zeigen dies Verhalten. Es bezeichnen daselbst die Abscissen den Gehalt der Legirungen an dem den


Fig. 113.



Curven zuerst beigeschriebenen Metall; die Ordinaten die Leitungsfähigkeiten gegen Silber gleich 100 [1]).

3) Die Leitungsfähigkeiten der Legirungen der Metalle *B* unter einander sind durch die Curven (Fig. 115) verzeichnet. Dieselben sind oft kleiner, als diejenigen der einzelnen, in ihnen legirten Metalle.

Ob ein Metall der einen oder anderen Gruppe angehört, lässt sich bestimmen, indem man dasselbe mit Spuren von Blei, Zinn u. s. f. legirt. Ist die Leitungsfähigkeit das Mittel der Leitungsfähigkeiten der Gemengtheile, so gehört es zur Klasse A; ist die Leitungsfähigkeit kleiner, so gehört es zur Klasse B.

Bei den Gold-Silberlegirungen zeigt sich ein interessantes Verhalten. Die Leitungsfähigkeiten sind für $AuAg = 14{,}59$, für Au_2Ag und $AuAg_2 = 16{,}2$ und $16{,}3$, für Au_4Ag und $AgAu_4 = 20{,}91$ und $20{,}94$, für Au_6Ag

[1]) *Matthiessen* und *Vogt*, Pogg. Ann. Bd. CXXVIII, S. 437. 1863*.

Fig. 114.

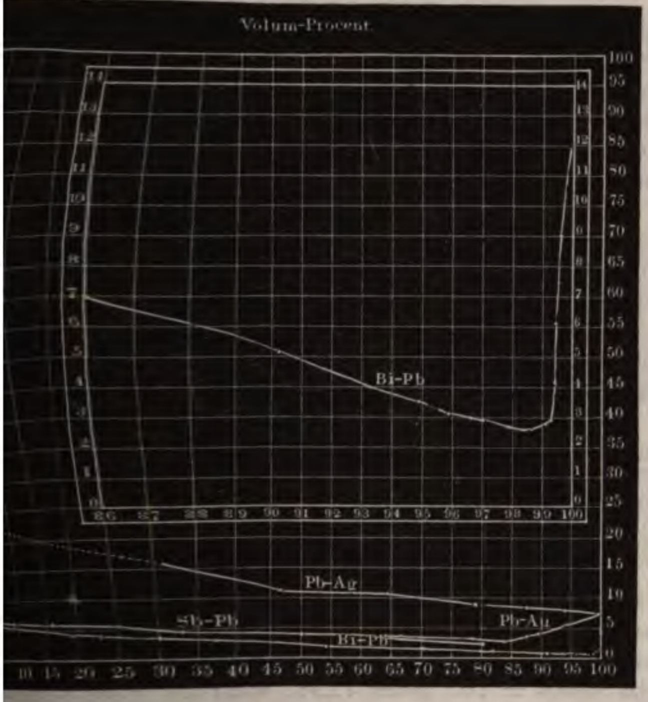
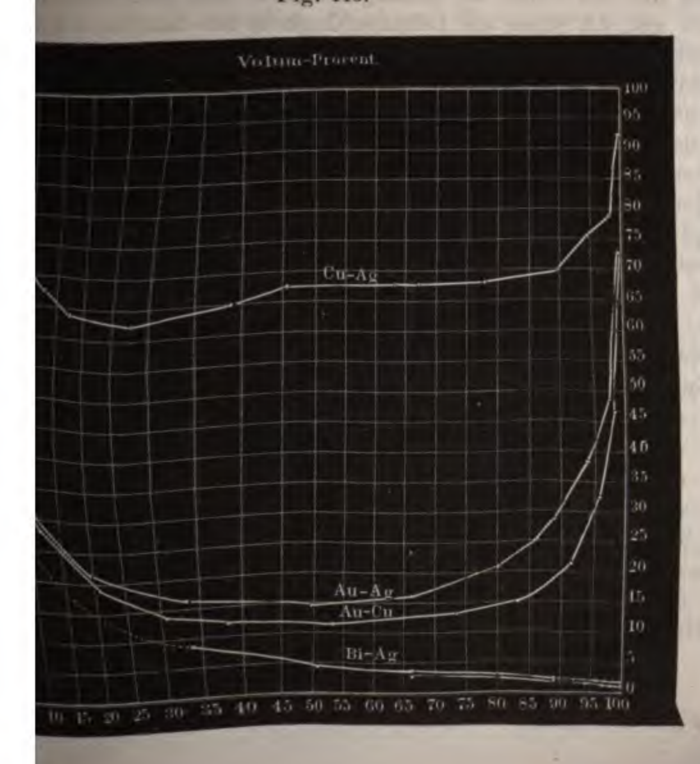


Fig. 115.



und $AuAg_6$ = 24,99 und 25,29, so dass äquivalente Zusätze an Gold und Silber zu der Legirung $AuAg$ die Leitungsfähigkeit derselben um gleich viel vermehren. — Bei einzelnen dieser Legirungen ist also wahrscheinlich das Verhalten auf die Bildung bestimmter chemischer Verbindungen zurückzuführen, so z. B. auch bei Zinn-Gold, bei dem mit wachsendem Goldgehalt die Leitungsfähigkeit abnimmt bis zur Legirung Sn_5Au, dann steigt bis Sn_2Au, wieder fällt bis $SnAu_2$ und nun erst ansteigt bis zu Au. Dabei sind $SnAu_2$ und Sn_2Au glasig und unkrystallinisch, Sn_5Au aber ist sehr krystallinisch. Sn_5Au besitzt das aus der Zusammensetzung berechnete specifische Gewicht; bei Sn_2Au bleibt dasselbe unter allen Gold-Zinnlegirungen am meisten unter, bei $SnAu_2$ am meisten über der Berechnung. — Die bedeutende Verminderung der Leitungsfähigkeit einzelner Metalle durch geringe Zusätze von anderen scheint sich danach zum Theil auch auf Aenderungen der Molecularstructur zurückführen zu lassen, indem z. B. Gold und Silber durch geringe Beimengungen von Zinn und Blei (2 bis 3 Proc.) spröde werden. Umgekehrt bleiben letztere Metalle bei grösseren Zusätzen von Gold oder Silber weich; ihr Leitungsvermögen ändert sich hierdurch gleichfalls nur wenig.

201 Zuweilen können schon sehr geringe Beimengungen, selbst gut leitender Metalle, die Leitungsfähigkeit anderer Metalle bedeutend erniedrigen. So ist die Leitungsfähigkeit von chemisch reinem Gold gegen die des Silbers = 100 gleich 72,98, während eine Legirung von 99,7 Gold und 0,3 Silber die Leitungsfähigkeit 66, eine Legirung von 99,4 Gold und 0,6 Silber die Leitungsfähigkeit 59 hat [1]). Die früher untersuchten Goldsorten verdanken ihren niedrigen Stand in der Reihe der Metalle also sehr geringen Beimengungen anderer Metalle. — Aehnlich verhält sich Kupfer. Für ganz chemisch reines, theils auf chemischem, theils auf galvanoplastischem Wege dargestelltes Kupfer fanden Matthiessen und Holzmann [2]) die Zahl 93,08 (bei 18,9° C.). Zur Darstellung sauerstofffreier Kupferdräthe wurde hierbei das Metall in dem Kopf einer irdenen Pfeife geschmolzen, und durch das Rohr derselben Wasserstoff geleitet. Nachher saugte man das Metall in das Rohr hinein und liess es erkalten. Geringe Beimengungen, selbst von besser leitenden Metallen, erniedrigen, wie wir auch schon §. 182 erwähnten, die Leitungsfähigkeit des Kupfers. So ist dieselbe für:

Kupfer an der Luft geschmolzen				73,32
„ mit Kohle geschm., enthaltend	0,05	Proc.	C.	74,91
„ „ rothem Phosphor „	2,5	„	P.	7,24
„ „ „ „ „	0,13	„	P.	67,67
„ „ Arsen behandelt, „	5,4	„	As	6,18
„ „ „ „	Spur		As	57,80

[1]) Matthiessen, Pogg. Ann. Bd. CIX, S. 526. 1860*. — [2]) Matthiessen und Holzmann, Pogg. Ann. Bd. CX, S. 222. 1860*.

Kupfer mit resp. 3,20 Proc. oder nur Spuren von Zink . .	56,98	und	83,05
„ „ „ 1,06 „ od. nur 0,48 Proc Eisen	26,95	„	34,56
„ „ „ 4,90 „ „ „ 1,33 „ Zinn	19,47	„	48,52
„ „ „ 2,45 „ „ „ 1,22 „ Silber	48,52	„	86,91
„ „ „ 3,50 Proc. Gold	65,36		
„ an der Luft geschmolzen	83,94		
Dasselbe Kupfer mit 0,1 Proc. Blei geschmolzen	89,49		

Nur in dem Fall, wo das Kupfer beim Schmelzen Oxyd oder Suboxyd aufnehmen kann, wodurch seine Leitungsfähigkeit bedeutend verringert wird (§. 182), kann ein Zusatz von Blei, durch den das Oxyd reducirt wird, oder von Silber oder Zinn, durch welches vielleicht die Auflöslichkeit des Oxydes vermindert wird, eine Zunahme der Leitungsfähigkeit bewirken [1]).

Eisen zeigt mit steigendem Gehalt an Kohle und anderen Stoffen eine immer abnehmende Leitungsfähigkeit. So vermindert sich die Leitungsfähigkeit eines im Wasserstoff schon geglühten Eisenblechs beim Glühen unter Zuckerkohle nach dem Härten von 14,723 bis 9,499. Die Abnahme der Leitungsfähigkeit mit der Temperatur vermindert sich hierbei auch für 100° von 35,459 Proc. bis 30,592 Proc. Eine Uhrfeder hat nur die Leitungsfähigkeit 8,568, die procentische Abnahme derselben betrug bei der Erwärmung um 100° 27,689 [2]).

202 Analoge Erscheinungen zeigen sich beim Zusatz kleiner Mengen fremder Metalle zum Quecksilber. So ist nach Matthiessen und Vogt [3]) die beobachtete (λ) und aus dem Verhältniss der relativen Volumina des Quecksilbers und des festen Metalls berechnete (λ^0) Leitungsfähigkeit beim Zusatz von *n* Proc. der verschiedenen Metalle:

	Wismuth		Blei		Zinn	
n	λ	λ^0	λ	λ^0	λ	λ^0
0,01	—	—	10,918	10,915	10,929	10,922
0,05	10,932	10,908	10,944	10,935	10,977	10,973
0,1	10,946	10,906	10,972	10,960	11,041	11,036
0,2	10,978	10,901	11,037	11,009	11,171	11,161
0,5	11,064	10,890	11,222	11,157	11,528	11,533
1,0	11,199	10,869	11,495	11,402	11,792	12,147
2,0	—	—	11,705	11,882	12,318	13,335
4,0	—	—	11,873	12,809	13,167	15,595

[1]) Matthiessen, Phil. Mag. T. XXII, p. 545. 1861* (entgegen den Angaben von Thomson, Proceed. Roy. Soc. T. X, p. 300. 1860*). — [2]) Matthiessen und Vogt, Pogg. Ann. Bd. CXVIII, S. 431. 1863*; Phil. Mag. [4] Vol. XXVI, p. 542*. — [3]) Matthiessen und Vogt, Pogg. Ann. Bd. CXVI, S. 369. 1862*.

	Zink		Gold		Silber	
n	λ	λ^0	λ	λ^0	λ	λ^0
0,01	10,929	10,943	10,917	10,944	10,919	10,991
0,05	10,992	11,075	10,946	11,080	10,948	11,313
0,1	11,077	11,238	10,977	11,250	10,984	11,716
0,2	11,235	11,564	11,031	11,592	11,048	12,519
0,5	11,696	12,538	11,322	12,612	11,200	14,919
1,0	12,450	14,131	11,571	14,270	11,566	18,876
2,0	13,566	17,247	—	—	—	—
4,0	14,658	23,133	—	—	—	—

Die Leitungsfähigkeit des Quecksilbers selbst ist gleich 10,910 gesetzt. — Bei einer früheren Beobachtungsreihe [1]) ergab sich bei Mischung von Quecksilber mit:

	0,1 Proc. Wismuth	0,5	1	2	4
λ^0	24,46	25,83	27,19	29,19	35,09
λ	24,58	25,86	26,62	27,66	29,69,

wobei die Leitungsfähigkeit des reinen Quecksilbers bei 18° gleich 24,47, 100 gesetzt ist. Bei diesen Versuchen befand sich das Quecksilber in einem horizontalen Capillarrohr, an das beiderseits weitere verticale Glasröhren angeschmolzen waren. In diese tauchten die amalgamirten Kupferelektroden bis an die Oeffnungen des Capillarrohres. Die Amalgame wurden in dem Rohr selbst durch Zusatz gewogener Mengen Metall zu dem Quecksilber unter beständigem Hin- und Herbewegen des Rohres bereitet, da beim Eingiessen der fertigen Amalgame in dasselbe keine constanten Resultate erhalten wurden.

Die Leitungsfähigkeit des Quecksilbers nimmt also stets bei Zusatz kleiner Mengen von Metall zu, wie dies zuerst Siemens [2]) festgestellt hat, selbst wenn diese Metalle schlechter leiten (z. B. Wismuth). Dabei ist die Leitungsfähigkeit bei Zusatz sehr geringer Mengen von Zink, Gold, Silber kleiner, von Wismuth, Blei, Zinn grösser, als die Berechnung aus dem Volumverhältniss der gemischten Stoffe ergiebt. Bei Zusatz grösserer Mengen wird in letzterem Falle die beobachtete Leitungsfähigkeit ebenfalls kleiner, als die berechnete.

Dagegen scheint eine Aenderung der Leitungsfähigkeit des Quecksilbers durch Absorption von Sauerstoff oder durch Bildung von Suboxyd nicht einzutreten.

Als in demselben Apparate andere Metalle geschmolzen und denselben kleine Beimengungen beigefügt wurden, zeigten sich abweichende Erscheinungen [3]).

So bewirkt ein Zusatz kleiner Mengen Blei oder Wismuth zu geschmolzenem Zinn, kleiner Mengen Wismuth zu geschmolzenem Blei eine

[1]) Matthiessen, Pogg. Ann. Bd. CXIV, S. 318. 1861*. — [2]) Siemens, Pogg. Ann. Bd. CX, S. 20. 1860*; Bd. CXIII, S. 96. 1861*. — [3]) Matthiessen und Vogt, Pogg. Ann. Bd. CXVI, S. 379. 1862*.

bnahme der Leitungsfähigkeit. Die Leitungsfähigkeit von geschmolze-
:m Blei wächst bei Zusatz von Spuren von Zinn. Ein Zusatz von Spu-
n von Zinn oder Blei vermindert, ein Zusatz grösserer Mengen erhöht
ıgegen die Leitungsfähigkeit des geschmolzenen Wismuths.

Diese Erfahrungen sind ganz analog den an den festen Metalllegi-
ıngen erhaltenen Resultaten; und es dürfte in der That auch bei flüssi-
en Metallgemischen die Leitungsfähigkeit nicht die gleiche sein, wie
'enn die flüssigen Metalle ungemischt neben einander lägen. Jedenfalls
ürfen wir sie wohl als Gemische wirklicher chemischer Verbindungen
er Metalle, welche eine besondere Leitungsfähigkeit besitzen, mit einem
Ieberschuss des einen oder anderen Metalles ansehen, und es wird dann
unächst die Leitungsfähigkeit aus dem Verhältniss der Menge jener Ver-
ındungen zu dem des überschüssigen Metalls zu berechnen sein [1].

Vermittelst der Wheatstone-Kirchhoff'schen Brücke haben **203**
erner Matthiessen und C. Vogt [2]) die Leitungsfähigkeit der Le-
girungen bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Die Resul-
ate sind in folgender Tabelle (Seite 306 und 307) enthalten, für welche
ie Leitungsfähigkeit des hartgezogenen Silbers gleich 100 gesetzt ist.
Der Gehalt der Legirungen ist in Volumprocenten des einen Metalls an-
gegeben. Die mit P überschriebene Columne bezeichnet die Abnahme
ler Leitungsfähigkeit von 0 bis 100° in Procenten der Leitungsfähigkeit
ei 0°. Der Buchstabe h bezeichnet die hartgezogenen, w die weichen
Legirungen. Zur Berechnung der Volumverhältnisse der Legirungen
ind folgende specifische Gewichte benutzt: Silber 10,468, Kupfer (h)
3,950, Gold (h) 19,265, Zink 7,148, Cadmium 7,655, Palladium (h) 11,500,
Platin (h) 21,400, Eisen 7,790, Nickel 8,500, Zinn 7,294, Thallium 11,900,
Blei 11,376, Wismuth 9,822.

Für die folgenden Legirungen aus drei Metallen ergiebt sich:

	Vol.		Vol.		Vol.		λ	$P_{beob.}$	$P_{ber.}$
)	50	Gold,	25	Kupfer,	25	Silber [1])	$10,622 - 0,0056248\,t + 0,0000009863\,t^2$	5,20	4,72
)	40,67	„	39,81	„	19,52	„ [2])	$12,017 - 0,0069033\,t + 0,00001111\,t^2$	4,82	5,25
)	3,67	„	83,32	„	13,01	„ [3])	$44,472 - 0,081525\,t + 0,0001240\,t^2$	15,54	15,68
)	12,84	Nickel,	30,593	„	6,57	Zink	$7,803 - 0,0034619\,t + 0,0000003951\,t^2$	4,39	4,93

Legirung 1) enthält 58,3 Gewichtstheile Gold, 15,2 Silber, 26,5 Kupfer. 2) 66,5
old, 18,1 Silber, 15,4 Kupfer. 3) 7,4 Gold, 14,3 Silber, 78,7 Kupfer [3]).

---

[1]) Vgl. auch Rob. Sabine, Phil. Mag. [4] Vol. XXIII, p. 457. 1862*. — [2]) Mat-
iessen u. Vogt, Pogg. Ann. Bd. CXXII, S. 19. 1864*. — [3]) Matthiessen, Rep.
rit. Assoc. 1862. p. 137*.

		Volum-procente	Leitungsfähigkeit	P (beob.)
I.	$Sn_6 Pb$	83,96 Sn	$12,002-0,046645\,t + 0,0001040\,t^2$	30,18
	$Sn_4 Cd$	83,10 „	$14,558-0,059337\,t + 0,0001728\,t^2$	28,89
	$Sn_2 Zn$	77,71 „	$16,747-0,065044\,t + 0,0001460\,t^2$	30,12
	Pb Sn	53,41 Pb	$10,139-0,038358\,t + 0,00008536\,t^2$	29,41
	$Zn Cd_2$	26 06 Zk	$25,619-0,096978\,t + 0,0002049\,t^2$	29,86
	$Sn Cd_4$	23,50 Sn	$21,658-0,083368\,t + 0,0002038\,t^2$	29,08
	$Cd Pb_6$	10,57 Cd	$9,155-0.032041\,t + 0,00006647\,t^2$	27,74
II.	Blei-Silber	94,64 Pb	$8,880-0,032149\,t + 0,00007070\,t^2$	28,24
	„	46,90 „	$12,731-0,024986\,t + 0,00003947\,t^2$	16,53
	„	30,64 „	$21,874-0,043652\,t + 0\ 00005687\,t^2$	17,36
	Zinn-Gold	90,32 Sn	$8,242-0,025418\,t + 0,00005472\,t^2$	24,20
	„	79,54 „	$4,796-0,014006\,t + 0,00003020\,t^2$	22,90
	Zinn-Kupfer	93,57 „	$12,034-0,044328\,t + 0,00009781\,t^2$	28,71
	„	83,60 „	$12,764-0,042457\,t + 0,00008734\,t^2$	26,24
	„ *h*	14,91 „	$8,8223-0,0048266\,t + 0,000002593\,t^2$	5,18
	„ *h*	12,35 „	$10,154-0,0067656\,t + 0,00001203\,t^2$	5,48
	„ *h*	11,61 „	$12,102-0,0083587\,t + 0,000003674\,t^2$	6,60
	„ *h*	6,02 „	$19,716-0,019626\,t + 0,00001390\,t^2$	9,25
	„ *h*	1,41 „	$22,463-0,16713\,t + 0,0003136\,t^2$	21,74
	Zinn-Silber	96,52 „	$12,384-0,047293\,t + 0,0001014\,t^2$	30,00
	„	75,51 „	$13,706-0,051720\,t + 0,0001172\,t^2$	29,18
	Zink-Kupfer *h*	42,06 Zk	$21,793-0,029939\,t + 0,00002916\,t^2$	12,40
	„ *h*	29,45 „	$21,708-0,027632\,t + 0,00002698\,t^2$	11,49
	„ *h*	23,61 „	$21,298-0,040029\,t + 0,00003832\,t^2$	12,80
	„ *h*	10,88 „	$46,934-0,095947\,t + 0,0001423\,t^2$	17,41
	„ *h*	5,03 „	$60,376-0,14916\,t + 0,0002473\,t^2$	20,61

		Volum-procente		Leitungsfähigkeit	P (beob.)	P (ber.)
ld-Kupfer	*h*	98,36	Au	$56{,}122 - 0{,}14887\,t + 0{,}0002611\,t^2$	21,87	23,22
„	*h*	81,66	„	$16{,}083 - 0{,}01204\,t + 0{,}000001296\,t^2$	7,41	7,53
ld-Silber	*h*	79,86	„	$21{,}335 - 0{,}023212\,t + 0{,}00001694\,t^2$	10,09	9,65
„	*w*	79,86	„	$21{,}584 - 0{,}02454\,t + 0{,}00002506\,t^2$	10,21	9,59
„	*h*	52,08	„	$15{,}030 - 0{,}01012\,t + 0{,}000003700\,t^2$	6,49	6,58
„	*w*	52,08	„	$15{,}080 - 0{,}01086\,t + 0{,}000007457\,t^2$	6,71	6,42
„	*h*	19,86	„	$21{,}684 - 0{,}01919\,t + 0{,}00001152\,t^2$	8,23	8,62
„	*w*	19,86	„	$21{,}746 - 0{,}01975\,t + 0{,}00001395\,t^2$	8,44	8,31
ld-Kupfer	*h*	19,17	„	$20{,}514 - 0{,}01772\,t + 0{,}00001170\,t^2$	8,07	8,18
„	*h*	0,71	„	$84{,}008 - 0{,}27895\,t + 0{,}0006139\,t^2$	25,90	25,86
tin-Silber	*h*	19,65	Pt	$6{,}696 - 0{,}00221\,t + 0{,}000001393\,t^2$	3,10	3,21
„	*h*	5,05	„	$18{,}031 - 0{,}01395\,t + 0{,}00001182\,t^2$	7,08	7,25
„	*h*	2,51	„	$31{,}640 - 0{,}03936\,t + 0{,}00003642\,t^2$	11,29	11,88
lad.-Silber	*h*	23,28	Pd	$8{,}521 - 0{,}00276\,t + 0{,}000001314\,t^2$	3,40	4,21
pfer-Silber	*h*	98,35	Cu	$89{,}544 - 0{,}30886\,t + 0{,}0007155\,t^2$	26,50	27,30
„	*h*	95,17	„	$82{,}300 - 0{,}26758\,t + 0{,}0005717\,t^2$	25,57	25,41
„	*h*	77,64	„	$69{,}811 - 0{,}21194\,t + 0{,}0004240\,t^2$	24,29	21,92
„	*h*	46,67	„	$74{,}940 - 0{,}21011\,t + 0{,}0003961\,t^2$	22,75	24,00
„	*h*	8,25	„	$80{,}284 - 0{,}22101\,t + 0{,}0003503\,t^2$	23,17	25,57
„	*h*	1,53	„	$79{,}708 - 0{,}32868\,t + 0{,}0006965\,t^2$	26,51	29,77
sen-Gold	*h*	27,93	Fe	$2{,}735 - 0{,}00955\,t + 0{,}00001919\,t^2$	27,92	1,47
„	*h*	21,18	„	$1{,}990 - 0{,}00592\,t + 0{,}00002426\,t^2$	17,55	1,12
„	*h*	10,96	„	$2{,}310 - 0{,}001126\,t + 0{,}000000239\,t^2$	3,84	1,34
sen-Kupfer	*h*	0,46	„	$38{,}852 - 0{,}06034\,t + 0{,}00008128\,t^2$	13,44	14,03
		Gew.-Proc.				
osph.-Kupfer	*h*	2,5	P	$7{,}322 - 0{,}003487\,t + 0{,}000001062\,t^2$	—	—
„	*h*	0,95	„	$23{,}644 - 0{,}031238\,t + 0{,}00003882\,t^2$	—	—
rsen-Kupfer	*h*	5,4	As	$6{,}296 - 0{,}0032498\,t + 0{,}000000623\,t^2$	—	—
„	*h*	2,8	„	$12{,}867 - 0{,}0094757\,t + 0{,}000005743\,t^2$	—	—
„	*h*	Spur	As	$61{,}055 - 0{,}016134\,t + 0{,}0002948\,t^2$	—	—

ür die Legirung von $^2/_3$ Gew.-Thln. Platin, $^1/_3$ Iridium ist $\lambda = 4{,}541 - 0{,}0029307\,t$ 00002724 t^2 und P (beob.) $= 5{,}9$[1]).

Vgl. **Matthiessen**, Rep. of the Brit. Association 1862, p. 137*. 1863, p. 127*.

204 Nach diesen Resultaten ist die Aenderung der Leitungsfähigkeit der Legirungen mit der Temperaturerhöhung verschieden, je nachdem sie der einen oder anderen Gruppe angehören.

1) Bei den Legirungen (I) der Metalle *A* (§. 200), deren Leitungsfähigkeit das Mittel der Leitungsfähigkeiten ihrer Bestandtheile ist, ist die procentische Abnahme der Leitungsfähigkeit im Mittel nahezu dieselbe, wie für die reinen Metalle (29,307 Proc.).

2) Für die Legirungen (II) der Metalle *B* (§. 200), deren Leitungsfähigkeit niedriger ist, als das berechnete Mittel der Leitungsfähigkeiten ihrer Bestandtheile, ist die procentische Abnahme der Leitungsfähigkeit kleiner als jener Werth.

3) Die Abnahme erfolgt mit steigender Temperatur allmählich etwas langsamer.

Bezeichnet man die gefundene procentische Abnahme der Leitungsfähigkeit einer Legirung zwischen 0 und 100° mit $P_{(beob.)}$, die Abnahme der Leitungsfähigkeit der reinen Metalle oder der einfach als Gemische zu betrachtenden Legirungen (I) mit $P_{(ber.)}$ (= 29,307), ist die aus der Leitungsfähigkeit der Bestandtheile als Mittel berechnete Leitungsfähigkeit der Legirung bei 100° $\lambda_{100\,(ber.)}$, die wirklich beobachtete Leitungsfähigkeit bei 100° $\lambda_{100\,(beob.)}$, so stellen Matthiessen und Vogt den übrigens rein empirischen Satz auf, dass sich verhält:

$$P_{beob.} : P_{ber.} = \lambda_{100\,(beob.)} : \lambda_{100\,(ber.)} \quad \ldots \ldots \quad \text{I)}$$

Aus diesem Verhältniss sind die in der Tabelle bezeichneten Werthe $P_{(ber.)}$ abgeleitet. Für die harten und weichen Metalle ist $P_{(ber.)}$ so wenig verschieden, dass der Unterschied hier zu vernachlässigen ist. Nur für das den Legirungen beigefügte (gewöhnliche) Eisen ist $P_{(ber.)} = 38{,}620$ genommen, so dass also z. B für eine Legirung, die auf 1 Volum x Vol. Eisen und $1 - x$ Vol. Gold enthält, $P_{(ber.)} = (1 - x)\,29{,}307 + x\,.\,38{,}620$ ist. Es gilt der Satz also nur für die Legirungen der Metalle in Klasse *A* und in *B*; dagegen nicht für die Legirungen (III) von Metallen aus beiden Abtheilungen. Bei diesen ist indess auch die procentische Abnahme der Leitungsfähigkeit nahezu gleich 29,3, so lange die Legirungen selbst die mittlere Leitungsfähigkeit ihrer Bestandtheile annähernd zeigen, also bis zu dem Wendepunkt der ihre Leitungsfähigkeit bezeichnenden Curven; bis dahin gilt dann auch der obige Satz. Bei weiterem Zusatz des einen Metalls der Legirungen stimmt derselbe nicht mehr.

Bezeichnet man die aus den Leitungsfähigkeiten abgeleiteten, als Mittel der Leitung der Bestandtheile berechneten und die beobachteten Widerstände bei 0 und 100° mit $W_{0\,(ber.)}$, $W_{0\,(beob.)}$, $W_{100\,(ber.)}$ und $W_{100\,(beob.)}$, so ergiebt sich auch

$$W_{0\,(ber.)} - W_{100\,(ber.)} = W_{0\,(beob.)} - W_{100\,(beob.)} \quad \ldots \quad \text{II)}$$

Die absolute Abnahme der berechneten und beobachteten Widerstände zwischen 0 und 100° ist also bei den Legirungen der ersten und dritten Klasse gleich.

Auch für die Legirungen aus drei Metallen der verschiedenen Klassen gilt derselbe Satz, so z. B. für die Gold-, Silber-, Kupfer- und Zink-, Nickel-, Kupferlegirungen (Argentan).

205 Nimmt man an, dass Metalle, die durch eine sehr kleine Menge eines anderen Metalles verunreinigt sind, dem oben (Gl. I, §. 204) ausgesprochenen empirischen Satze folgen, so könnte man aus der beobachteten Leitungsfähigkeit $\lambda_{100\,(beob.)}$ derselben und ihrer procentischen Abnahme $P_{(beob.)}$, die Leitungsfähigkeit λ_{100} des reinen Metalls nach der Formel

$$\lambda_{100} = \frac{29,307}{P_{(beob.)}} \cdot \lambda_{100(beob.)}$$

und hieraus die Leitungsfähigkeit bei 0°

$$\left[\lambda_0 = \left(1 + \frac{29,307}{100}\right) \lambda_{100}\right]$$

berechnen. In der That stimmen nach den Versuchen von Matthiessen und Vogt die Werthe für die Leitungsfähigkeit der reinen Metalle, welche aus der Leitungsfähigkeit der mit Wismuth, Kupfer, Silber, Zinn, Zink, Gold, Nickel, Kupferoxydul verunreinigten Metalle berechnet sind, gut mit den direct beobachteten Werthen, obgleich die Leitungsfähigkeit der Legirungen oft um 20 Proc. kleiner ist, als die der reinen Metalle.

So ergiebt sich im Mittel für die weichen Metalle:

	λ_0 beob.	λ_0 ber.
Blei	8,32	8,53
Zinn	12,39	12,19
Gold	79,33	83,17
Kupfer	102,21	100,08
Silber	108,57	112,06

Aehnlich ergiebt sich für die übrigen Metalle nach der Berechnung:

Aluminium	56,06	Kobalt	17,22
Magnesium	41,17	Eisen	16,81
Palladium	18,44	Nickel	13,11
Platin	18,03		

206 Die Härte, Dichtigkeit und Spannung der Metalldräthe hat selbst bei unveränderter Zusammensetzung den allerwesentlichsten Einfluss auf ihr Leitungsvermögen. Schon §. 197 haben wir erwähnt, dass nach Matthiessen[1]) die Leitungsfähigkeit des weichen Silbers, Kupfers, Goldes um 8,7, 2,2, 1,3 Proc. grösser ist, als die der harten Metalle.

---

[1]) Matthiessen, Pogg. Ann. Bd. CXV, S. 353. 1862*; auch Bd. CX, S. 224. 1860*.

Nach Siemens[1]) ist das Verhältniss der Leitungsfähigkeiten harter und weicher, ausgeglühter Dräthe etwa:

Silber	Kupfer	Platin	Messing
100 : 111,6	100 : 106,0	100 : 100,3	100 : 118

Je nach der Härte der benutzten Dräthe müssen diese Werthe Abweichungen zeigen.

Nach Wartmann[2]) nimmt ferner der Widerstand des Kupferdrathes bei Zunahme des Druckes bis zu 30 Atmosphären zu und wächst bei weiterer Vermehrung des Druckes. Die Zusammendrückungen geschahen theils in einem Oersted'schen Piezometer, theils indem der Drath zwischen Stahlplatten gepresst wurde, die mit Guttaperchablättern bedeckt waren.

207 Ueber den Einfluss anderer Aenderungen der Cohäsionsverhältnisse der Dräthe sind neben einigen Versuchen von E. Becquerel sehr sorgfältige Beobachtungen von Mousson[3]) angestellt worden. Er bediente sich der Svanberg'schen Methode der Widerstandsbestimmung. Als Rheostat diente ein Wheatstone'scher Rheostat mit zwei Walzen. Mousson erhielt folgende Resultate:

Spannung der Dräthe durch Gewichte vermehrt ihren Widerstand, wie folgende Tabelle zeigt:

	Wachsen der Länge des Drathes bei 1 Kilogrm. Belastung.	Entsprechende Zunahme des Widerstandes
Stahldrath	0,000147793	0,000638558
Eisendrath	0,000218125	0,000787803
Kupferdrath (hart) . . .	0,000332863	0,000784743
„ (ausgeglüht)	0,00008971	0,000550027

Der Widerstand wächst also viel schneller, als die Länge des Drathes. Es lässt sich diese schnelle Zunahme nicht völlig durch die, bei der Verlängerung stattfindende Verringerung des Querschnittes erklären.

Je dünner die gezogenen Dräthe sind, desto grösser wird beim Eisen der specifische Widerstand, desto kleiner beim Kupfer. Er ändert sich bei Eisendräthen von 0,6668 bis 1,9158 Millimeter Dicke von 1,7329 bis 1,6718, bei Kupferdräthen von 0,6370 bis 1,8673 Millimeter Dicke von 0,2982 bis 0,3118. Diese Aenderungen können nur von Aenderungen der Molecularconstitution bedingt sein.

Aufwickeln eines Kupfer- und Eisendrathes vermehrt, Abwickeln vermindert seinen specifischen Widerstand um etwa 0,003 des ganzen Werthes desselben.

Härten eines Stahldrathes durch Ablöschen vermehrt seinen Widerstand um nahe $^1/_6$; Anlassen hebt diese Vermehrung wieder auf. Ab-

[1]) Siemens. Pogg. Ann. Bd. CX, S. 18. 1860*. — [2]) Wartmann, Archives N. S. T. IV, p. 12. 1859*. — [3]) Mousson, Neue Schweizerische Zeitschrift Bd. XIV, S. 33. 1855*.

löschen eines Kupferdrathes vermehrt gleichfalls seinen Widerstand um etwa $^1/_{60}$, das Anlassen vermehrt ihn aber noch einmal um etwa 1 Proc.

Ausglühen eines Drathes, der durch Ziehen gehärtet ist, **vermehrt** seinen Widerstand in allen Fällen, beim Stahl um 0,017 bis 0,037, beim Kupfer um 0,049 bis 0,058. Pouillet findet diese Vermehrung beim Kupfer gleich 0,001.

Nach E. Becquerel [1]) **vermindert** sich dagegen durch Ausglühen der Widerstand eines frischen Drathes, oder vermehrt sich seine Leitungsfähigkeit ähnlich wie Matthiessen und Siemens gefunden, und zwar beim:

	Vermehrung der Leitungsfähigkeit im Verhältniss von 1 zu	Verminderung des Widerstandes um
Silber	1,0701	0,0655
Kupfer	1,0264	0,0257
Gold	1,0166	0,0164
Eisen	1,0101	0,0100
Platin	1,0130	0,0129

Werden Wismuthlegirungen nach der ersten Erwärmung und Abkühlung wieder untersucht, so zeigt sich ihre Leitungsfähigkeit $\lambda_{0,1}$ nach Matthiessen und Vogt [2]) kleiner, als die vorher beobachtete λ_0. So ist für

	$\lambda_{0,1}$	λ_0
Blei-Wismuth (2,27 Vol.-Proc. Wismuth)	7,633	8,101
„ „ (18 „ „ „)	4,565	4,558

Aehnliche Beobachtungen habe ich schon früher am Rose'schen Metallgemisch gemacht. Sie beruhen offenbar, ebenso wie die öfter beobachteten Aenderungen der Leitungsfähigkeit im Laufe der Zeit [3]), auf dauernden Veränderungen der Structur.

Die Leitungsfähigkeit krystallinischer Medien kann je nach der Richtung des Stromes verschieden sein. Nach Matteucci [4]) verhält sich so das Leitungsvermögen von Wismuthstäben, in denen der Blätterdurchgang senkrecht gegen die Richtung des hindurchgeleiteten Stromes steht, zu dem von Stäben, in denen der Blätterdurchgang der Stromesrichtung parallel ist, wie 1 : 1,16.

208 Die §. 197 und 203 erwähnten Resultate in Betreff der Aenderung der Leitungsfähigkeit beim Erwärmen gelten nur für verhältnissmässig geringe Temperaturerhöhungen. Bei höheren Temperaturen ändert sich die Structur der Metalle so bedeutend, dass die einfacheren Beziehungen nicht mehr deutlich hervortreten können.

---

[1]) E. Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. [3] T. XVII, p. 253. 1846*. — [2]) Matthiessen u. Vogt, Pogg. Ann. Bd. CXXII, S. 73. 1864*. — [3]) Vergl. Matthiessen u. Vogt, l. c. — [4]) Matteucci, Compt. rend. T. XL, p. 541, 914. 1855*.

Bei sehr hohen Temperaturen ändert sich der Widerstand der M[etalle]
talle nach **Müller**[1]) in Wesel wie folgt:

Eisendrath		Kupferdrath		Platindrath	
Temperatur	Widerstand	Temperatur	Widerstand	Temperatur	Wide[rstand]
21° C.	690,7	21° C.	864	21° C.	198…
285° C.	1660	Glüht kaum .	2100	Glüht kaum .	490…
Beginnt anzulaufen . . .	2250	Karmesinroth	2450	Roth	470…
Dunkelgrau . .	2460	Ziegelroth . .	3300	Hellroth . . .	506…
Glüht schwach	3050	Hellroth . . .	4700	Orange . . .	540…
Dunkelroth . .	3200	21° C.	910	Hellgelb . . .	600…
Hellroth . . .	3650			21° C.	198…
Ganz hellroth .	4550				
Noch heller . .	4880				
21° C.	727				

Nach diesen Versuchen scheint die Leitungsfähigkeit bis zu
höchsten erreichbaren Temperaturen abzunehmen. Der Schluss, welc[hen]
Lenz aus seinen §. 196 erwähnten Versuchen zog, dass dieselbe
Minimum bei einer bestimmten Temperatur erreichen sollte, bestä[tigt]
sich also nicht[2]).

209 Die Leitungsfähigkeit **geschmolzener Metalle** ist von **Matteu[cci]**
Matthiessen und **L. de la Rive** bestimmt worden.

Nach **Matteucci**[3]) ist der Widerstand des geschmolzenen Wism[uths]
etwas grösser als der des festen.

---

[1]) **Müller** (früher in Halle), Programm d. Gymnasiums zu Wesel. 1857: Pogg. [Ann.]
Bd. CIII, S. 176. 1858*. — [2]) Dieses Minimum sollte sich ergeben für:

	bei	Minimum	wenn die Leitungsfähigkeit bei 0° ist
Silber	310°	59	136,25
Kupfer	359	43,70	100
Gold	349,1	50,06	79,79
Messing	421,5	18,46	29,332
Eisen	278,8	6,01	17,741
Platin	295,3	8,41	14,165
Zinn	269,2	13,64	30,837
Blei	282,6	6,02	14,620

[3]) *Matteucci*, Compt. rend. T. XL, p. 541 u. 914. 1855*.

Nach Matthiessen [1]) ändert sich die Leitungsfähigkeit des geschmolzenen Natriums und Kaliums nach folgenden Formeln, denen wir die Formeln für die Leitung der festen Metalle beifügen.

Leitungsfähigkeit.

Natrium von	0—95,4°	$40{,}52 - 0{,}1459\,t + 0{,}000158\,t^2$
	96,1—120°	$23{,}38 - 0{,}07222\,t = (100 - 0{,}3089\,t) \times 4{,}28$
Kalium von	0—46,8°	$22{,}62 - 0{,}0920\,t + 0{,}000263\,t^2$
	46,8—56,8°	$668{,}26 - 40{,}402\,t + 0{,}83801\,t^2 - 0{,}0058155\,t^3$
	56,8—100°	$13{,}35 - 0{,}03393\,t = (100 - 0{,}2542\,t) \times 7{,}49$.

Die Leitungsfähigkeit nimmt hiernach bei dem Schmelzen plötzlich, oder doch sehr schnell ab, wenn, wie beim Kalium, dem Schmelzen ein Weichwerden der Masse vorhergeht.

Bei dem Kalium ändert sich die Leitungsfähigkeit nach dem Schmelzen viel langsamer, beim Natrium etwas langsamer als vor dem Schmelzen. Entsprechend ist auch der Coëfficient der Aenderung des Widerstandes beim flüssigen Quecksilber kleiner, als bei den übrigen Metallen.

Zinn, in einer Glasspirale erhitzt, welche in einem Stearinbade liegt, zeigt nach Siemens [2]) eine allmähliche Zunahme des Widerstandes bis zu seinem Schmelzpunkt, bei dem Schmelzen eine sprungweise Erhöhung desselben, wie Kalium und Natrium, und bei zunehmender Erwärmung eine allmähliche Abnahme des Wachsens des Widerstandes.

So betrug unter Anderem der Widerstand w des Zinns bei der Temperatur t und der Coëfficient c seiner Aenderung bei der Temperaturänderung um 1° C.:

$t =$	0°	66,5	99,5	183	219,6	226	249	280
$w =$	100	130,9	147,7	193,1	216,1	457,6	468,9	477,1
$c =$	0,379	0,413	0,444	0,514	30,77	0,404	0,216	—

Die specifische Leitungsfähigkeit des Zinns gegen Quecksilber = 1 war bei 0° gleich 9,1, sein Schmelzpunkt 224° C. Die Widerstandsbestimmungen wurden mit Hülfe der Wheatstone'schen Drathcombination gemacht. — Bei stärkerem Erwärmen vermindert sich also das Leitungsvermögen des geschmolzenen Zinns.

Geschmolzenes Blei verhält sich nach Matthiessen [3]) ebenso wie Zinn. Die Leitungsfähigkeit des geschmolzenen Wismuths nimmt ebenfalls mit der Temperaturerniedrigung zu; beim Erstarren vermindert sich dieselbe plötzlich, wie Matteucci (l. c.) und Matthiessen gefunden, und nimmt beim Erkalten der erstarrten Masse wieder zu. Werden dem geschmolzenen Wismuth allmählich Spuren Zinn oder Blei zugesetzt, so nimmt, wie bei den festen Metallen, nach Matthiessen (l. c.), erst die Leitungsfähigkeit ab, dann aber zu.

---

[1]) Matthiessen, Pogg. Ann. Bd. C, S. 188. 1857.* — [2]) Siemens, Pogg. Ann. Bd. CXIII, S. 99. 1861*. — [3]) Matthiessen, Pogg. Ann. Bd. CXVI, S. 379. 1862*.

Die plötzliche Abnahme der Leitungsfähigkeit beim Schmelzen zeigt sich indess nicht bei allen Metallen, wie Lucien de la Rive[1]) mit Hülfe der Methode von Thomson gezeigt hat. Die geschmolzenen Metalle befanden sich in Porzellanröhren von 25^{ctm} Länge und 5^{mm} innerem Durchmesser, deren Enden in cylindrische Becher von 2^{ctm} Durchmesser und 4^{ctm} Höhe enden. Die Röhren wurden durch Dämpfe von siedendem Quecksilber, Schwefel und Cadmium auf 358, 440, 860° erhitzt. Mit dem Widerstand der geschmolzenen Metalle wurde der eines Drathes verglichen, auf dem zwei, auf einer Theilung verschiebbare Platinschneiden schleiften. Zu den übrigen Verbindungen dienten Rollen von Neusilberdrath, deren Widerstände zwischen den Verhältnisszahlen 1 und 50 normirt werden konnten. Es wurde eine Säule von zwei bis drei Bunsen'schen Elementen verwendet.

Ist die Leitungsfähigkeit von reinem Quecksilber bei 21° gleich 1, so ist bei der Temperatur t die Leitungsfähigkeit:

	$t=358$	$t=440$	$t=860$	t = Schmelzpunkt	
Zinn	1,88	—	1,42	fest: 4,4	flüssig: 2,0
Wismuth ...	0,70	—	0,596	0,43	0,73
Zink......	—	2,58	—	5,2	2,6
Blei	0,958	—	0,771	1,9	1,0
Cadmium ...	—	2,62	—	5,0	2,8
Antimon ...	—	—	0,783	0,59	0,84

Die Leitungsfähigkeit nimmt also beim Uebergang aus dem festen in den flüssigen Zustand bei Zinn, Zink, Blei, Cadmium ab, bei Wismuth und Antimon zu. Bei den geschmolzenen Metallen vermindert sich die Leitungsfähigkeit mit steigender Temperatur.

210 Man hat früher gemeint, dass beim Uebergang des galvanischen Stromes von einem Metall zum anderen ein besonderer Uebergangswiderstand auftrete, oder wohl gar ein negativer Widerstand, d. i. eine Erleichterung des Uebergangs der Elektricität hierbei stattfände[2]).

Indess haben Lenz[3]) und Poggendorff[4]) gezeigt, dass ein aus zwei gleichen Stäben von Eisen und Kupfer oder Neusilber zusammengelötheter Stab dem Strome denselben Widerstand darbietet, wie ein aus zehn oder zwölf einzelnen, zehn- oder zwölfmal so kurzen, abwechselnden Stäbchen derselben Metalle gebildeter Stab. — Nur wenn die Löthstellen ungleich erwärmt werden, können an denselben elektromotorische Kräfte erzeugt werden, welche sich zu der ursprünglichen elektromotorischen Kraft hinzufügen und die einfachen Resultate trüben.

---

[1]) L. de la Rive, Compt. rend. T. LVII, p. 698. 1863*; Archives N. S. T. XVIII, p. 362*. — [2]) A. de la Rive, Bibl. univ. N. S. T. XIV, p. 134; Pogg. Ann. Bd. XV, S. 259. 1828*; Bd. XLV, S. 172. 1838*. — [3]) Lenz, Pogg. Ann. Bd. XLVIII, S. 391. 1839*. — [4]) Poggendorff, Pogg. Ann. Bd. LII, S. 541. 1841* und nochmals E. Becquerel, Ann. de Chim. et Phys. [3] T. XX, p. 61. 1847*.

VIII. Numerische Angaben über den Widerstand der zersetzbaren Leiter.

Die Untersuchung der Leitungsfähigkeit der Leiter zweiter Klasse ist in vielen Fällen ohne Rücksicht auf die Polarisation der in ihnen befindlichen Elektroden vorgenommen worden. Wir können deshalb die älteren Bestimmungen, unter denen namentlich die von Förstemann[1]) zu erwähnen wären, unberücksichtigt lassen. — Die Temperaturerhöhung hat einen sehr bedeutenden Einfluss auf die Leitungsfähigkeit der betrachteten Körper. Sie erhöht dieselbe, wie wir schon früher mitgetheilt haben. Zwar hat man dieses Resultat auch schon früher erhalten, indem man entweder ein galvanisches Element, oder eine in seinen Schliessungskreis eingefügte Zersetzungszelle erwärmte und die dabei stattfindende Zunahme der Intensität des Stromes an einem in den Stromkreis eingefügten Galvanometer beobachtete. Indess wird hierbei auch stets die der elektromotorischen Kraft der Säule entgegenwirkende Polarisation der Elektroden und Erregerplatten vermindert, und diese Verminderung kann allein schon eine Vergrösserung der Stromintensität zur Folge haben. Diese Fehlerquelle ist zuerst von Ohm und Henrici[2]) vermieden worden. 211

Verbindet man z. B. zwei mit Kochsalzlösung gefüllte Gläser *C* und *D* (Fig. 116), welche die mit den Polen einer Säule verbundenen Elektroden

Fig. 116.



enthalten, durch ein gleichfalls mit Kochsalzlösung gefülltes Heberrohr und erwärmt die Stelle *m* desselben, so nimmt der Ausschlag eines in den Stromkreis eingefügten Galvanometers zu. Selbst beim Verschliessen der Enden des Rohres *ab* mit Blase findet dasselbe statt, so dass hier die Zunahme der Intensität des Stromes nicht durch eine Erwärmung der Flüssigkeit an den Elektroden und die dadurch erfolgte Abnahme ihrer Polarisation bedingt sein kann.

Auch unter den neueren Versuchen zur Bestimmung der Leitungsfähigkeiten von Lösungen geben viele nur ungenaue und unrichtige

---

[1]) Förstemann, Kastner's Archiv Bd. IV, S. 82. 1825*. — [2]) Ohm, Pogg. Ann. Bd. LXIII, S. 403. 1844*; Henrici, Pogg. Ann. Bd. LXVI, S. 174. 1845*.

Resultate, da bei ihnen die Polarisation nicht berücksichtigt war. So z. B. die Versuche Matteucci's[1]), bei welchen ein Strom erst durch ein Voltameter *A* geleitet und sodann in zwei Zweige getheilt wurde, von denen der eine ein Voltameter *B*, der andere die auf ihre Leitungsfähigkeit zu untersuchenden Körper *C* enthielt. Die Differenz der Gasmengen in den Voltametern *A* und *B* sollte ein Maass für jene Leitungsfähigkeit sein. Hierbei ändert sich aber die Polarisation in dem Körper *C* je nach seiner Beschaffenheit, und die Resultate lassen sich nicht mit einander vergleichen. Nach diesen Versuchen sollte nicht nur verdünnte Schwefelsäure beim specif. Gew. 1,259, sondern auch Salpetersäure beim specif. Gew. 1,315 und Chlorwasserstoffsäure beim specif. Gew. 1,114 ein Maximum der Leitungsfähigkeit haben. Phosphorsäure und Oxalsäure schienen diese Eigenschaft nicht zu theilen. — In Bezug auf die verdünnte Schwefelsäure hatte schon früher A. de la Rive[2]) vermittelst des Differentialgalvanometers beobachtet, dass sie bei einem Gehalt an 30 bis 50 Proc. Schwefelsäurehydrat am besten leitet.

Auch die ferneren Beobachtungen Matteucci's, dass ein geschmolzenes Salz (Zinkvitriol, Alaun) ebenso gut leiten soll, wie seine bei 20° concentrirte wässerige Lösung, und die Leitungsfähigkeit eines Gemenges geschmolzener Salze gleich der des bestleitenden sein soll, sind wohl kaum richtig. Ebenso bedarf es einer weiteren Bestätigung, dass alkoholische und wässerige Lösungen desselben Salzes (des salpetersauren Silberoxydes) gleiche Leitungsfähigkeit besitzen, wenn sie gleiche Dichtigkeit haben.

Von den zuverlässigeren Bestimmungen führen wir die folgenden an.

Versuche von Pouillet[3]).

212 Die Lösungen wurden direct durch Dräthe ersetzt.

Die Leitungsfähigkeit *k* von gesättigter Kupfervitriollösung zwischen Kupferelektroden ist gegen die des Platins = $^1/_{2546680}$.

Diese Lösung mit 1 Vol. Wasser verdünnt, Leitungsfähigkeit	0,64 . *k*
" " " 2 " " " "	0,44 . *k*
" " " 4 " " " "	0,31 . *k*
Gesättigte Zinkvitriollösung (zwischen Zinkelektroden) . .	0,417 . *k*
Wasser	0,0025 . *k*
" mit $^1/_{20000}$ Salpetersäure.	0,015 . *k*

Bei den letzteren Messungen wurden Platinelektroden angewandt; die Polarisation liess also eine zuverlässige Bestimmung nicht zu.

---

[1]) Matteucci, Ann. de Chim. et de Phys. T. LXVI, p. 237. 1837*; [3] T. XV, p. 498. 1845*; Compt. rend. T. XXIX, p. 806. 1849*. — [2]) A. de la Rive, Bibl. univ. T. XLIII, p. 391; Pogg. Ann. Bd. XIX, S. 230. 1830*. — [3]) Pouillet, Compt rend. T. IV, p. 785 1837*; Pogg. Ann. Bd. XLII, S. 299*.

Widerstand der Kupfervitriollösung nach Lenz[1]).

Ein Inductionsstrom wurde durch einen Schliessungskreis geleitet, r einmal für sich durch ein Galvanometer geschlossen war, dann einen rmaldrath und endlich einen mit Kupfervitriollösung gefüllten Trog thielt. Bei verschiedenem Abstand der in denselben eingefügten Elekden erhielt man verschiedene Intensitäten, und konnte aus den beffenden Gleichungen den Werth des Widerstandes bestimmen. Es ergab h, wenn der Widerstand des Kupfers gleich 1 ist, der der Kupferriollösung gleich 6857500.

Bestimmungen von Hankel[2]).

Der Strom von 2 bis 3 Daniell'schen Elementen wurde in zwei ilften durch die Windungen eines Differentialgalvanometers geleitet. In m einen Schliessungskreise befand sich ein Rheostat (Eisendrathspiralen), dem anderen die Flüssigkeitssäule. 213

In den Kupferlösungen dienten Elektroden von Kupfer, in den Zinksungen solche von Zink. Die Zahlen unter t geben die Temperaturen, e unter r die Widerstände der Lösungen.

Lösung					
Concentrirte Kupfervitriollösung	$t =$	0°	11,9°	31°	66,4°
	$r =$	11,26	7,33	4,7	3,12
216,359 Theile der concentrirten Lösung mit 123,350 Wasser	$t =$	0	12		
	$r =$	14,86	9,8		
108,693 Theile mit 185,118 Wasser	$t =$	0	11	25	67,4
	$r =$	22,87	15,16	10,5	7,1
Ziemlich concentrirte Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd, schwach sauer	$t =$	0	11,5	25	67,2
	$r =$	4,89	3,27	2,18	1,64
Concentrirte Lösung von Kupferchlorid, specif. Gew. 1,2, chlorürhaltig	$t =$	0	10		
	$r =$	4,47	2,86		
Lösung von käuflichem Zinkvitriol, gesättigt bei 12°	$t =$	0	9,8	27,4	67,4
	$r =$	13,05	8,62	4,55	2,29
Dieselbe Lösung, etwas weniger concentrirt, specif. Gew. 1,122	$t =$	0	13,1		
	$r =$	10,33	6,66		
Lösung von 71,431 Theilen der concentrirten Lösung mit 115,677 Theilen Wasser (verdünnter als Lösung 7)	$t =$	0	11,1	28,8	65,1
	$r =$	13,00	8,82	5,57	3,51
43 Theile der Lösung 8 mit 68,027 Wasser	$t =$	0	13,2	29,2	66,7
	$r =$	25,0	16,3	11,52	7,45

[1]) Lenz, Pogg. Ann. Bd. XLIV, S. 349. 1838*. — [2]) Hankel, Pogg. Ann. Bd. IX, S. 255. 1846*.

Der Widerstand der Zinkvitriollösungen hat also ein Minimum; er nimmt mit wachsender Concentration der Lösungen (9, 8, 7) erst ab, und dann wieder zu (6).

Bestimmungen von E. Becquerel[1]).

214 In jeden der beiden Schliessungskreise eines Differentialgalvanometers wurde ein mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllter Cylinder (vgl. Fig. 103, S. 268) eingefügt, und durch Verstellen der oberen Elektrode des einen Cylinders *A* die Ablenkung der Nadel des Galvanometers auf Null gebracht. In den den Cylinder *A* enthaltenden Schliessungskreis wurde sodann eine Spirale von Platin oder Kupferdrath eingefügt und so sein Widerstand vermehrt, und zugleich die Elektrode im Cylinder *A* um eine genau gemessene Höhe gesenkt, bis die Intensität des Stromes in beiden Schliessungskreisen wieder die gleiche war. Die durch das Senken der Elektrode ausgeschaltete Flüssigkeitssäule hatte dann gleichen Widerstand mit der Drathspirale. Als positive (untere) Elektroden dienten in den metallischen Lösungen Platten des entsprechenden Metalls. Bei nicht metallischen Lösungen wurde daselbst eine oxydirbare Elektrode verwendet, um die Gasentwicklung zu vermeiden. Die obere Elektrode von Platin wurde schräg gestellt, um das Entweichen des Wasserstoffgases an derselben zu erleichtern, auch wurden nur schwache Ströme angewendet, um möglichst wenig Gas daselbst zu erzeugen. Indess ist hierdurch gerade die Polarisation veränderlich und kann in beiden Zweigen der Leitung verschieden werden, wodurch dann die Widerstandsbestimmungen ungenau ausfallen.

Folgendes sind die erhaltenen Resultate. Die Leitungsfähigkeit ist mit *L*, der Widerstand mit *R*, die Temperatur mit *t* bezeichnet.

---

[1]) E. Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. [3] T. XVII, p. 267. 1846*; Pogg. Ann. Bd. LXX, S. 243*.

	Temperatur t	Leitungsfähigkeit L	Berechnet L
eines Silber	—	100,000,000	
oncentrirte Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, specif. Gew. 1,1707	9,25° C.	5,42	5,405
ieselbe auf das Doppelte verdünnt	—	3,47	3,51
„ „ „ Vierfache „	—	2,08	2,06
oncentrirte Kochsalzlösung (bei 9,5° C. gesättigt)	13,4° C.	31,52	31,26
ieselbe auf das Doppelte verdünnt	—	23,08	21,75
„ „ „ Dreifache „	—	17,48	16,68
„ „ „ Vierfache „	—	13,58	13,52
upferchlorid (bei 9,25° C. gesättigt und vom specif. Gew. 1,4308) mit 5 Vol. Wasser	—	10,35	10,34
asselbe auf das Doppelte verdünnt	—	6,33	6,33
„ „ „ Vierfache „	—	3,63	3,61
alpetersaures Kupferoxyd (fast gesättigt bei 10° C., specif. Gew. 1,5790)	10° C.	8,401	—
asselbe auf das Doppelte verdünnt	—	16,412	—
„ „ „ Dreifache „	—	15,004	—
„ „ „ Vierfache „	—	13,154	—
„ gesättigt bei 13° C., specif. Gew. 1,6008	13° C.	8,995	—
„ auf das $1\frac{1}{2}$fache verdünnt	—	16,208	—
„ „ „ Doppelte „	—	17,073	—
„ „ „ Vierfache „	—	13,442	—
„ verdünnt auf das specif. Gew. 1,0850	15° C,	8,979	8,98
„ diese Lösung auf das Doppelte verdünnt	—	5,349	5,32
„ diese Lösung auf das Vierfache verdünnt	—	2,942	2,93
„ diese Lösung auf das Achtfache verdünnt	—	1,539	1,54
inkvitriollösung, gesättigt bei 14,4° C., specif. Gew. 1,441	14,4° C.	5,77	—
ieselbe auf das Doppelte verdünnt	—	7,13	—
„ „ „ Vierfache „	—	5,43	—
50 Grm. Wasser und 30 Grm. Jodkalium	12,5° C.	11,20	—
20 Cubikcentimeter Wasser und 20 Cubikcentimeter Schwefelsäurehydrat	19° C.	88,68	—
äufliche Salpetersäure von 36°	13,1° C.	93,77	—
) Grm. Antimonchlorür, 120 Cubikcentimeter Wasser und 100 Cubikcentimeter Chlorwasserstoffsäure	15° C.	112,01	—

Nach diesen Versuchen sollen sich die Lösungen in zwei Gruppen theilen: in die der schwerer löslichen Salze, z. B. Kupfervitriol, Kochsalz, deren Leitungsfähigkeit mit der Concentration zunimmt, und in die der zerfliesslichen und sehr leicht löslichen Salze, wie salpetersaures Kupferoxyd und Zinkvitriol, welche bei einer bestimmten Concentration ein Maximum der Leitungsfähigkeit besitzen. Die Leitungsfähigkeiten L oder die Widerstände R der ersten Gruppe, sowie auch der zweiten, wenigstens bei einer bedeutenderen Verdünnung, sollen der Formel $R = \frac{1}{L} = A + \frac{B}{q}$ entsprechen, wo q den Salzgehalt der Lösung angiebt, A und B Constante sind. Dieselben würden:

	A	B
bei Kupfervitriol	0,0854	0,0996
„ Kochsalz.	0,018005	0,01399
„ Kupferchlorid	0,0368	0,0599
„ salpetersaurem Kupferoxyd	0,0347	0,0766

sein. Nach dieser Formel sind die in der Tabelle angeführten, berechneten Werthe von L gefunden.

Um den Einfluss der Temperatur zu bestimmen, wurde die Lösung in dem Cylinder A, in welchem die obere Elektrode verstellt wurde, erwärmt, und durch dasselbe Verfahren wie oben ihre Leitungsfähigkeit bestimmt. Dabei ergab sich, dass bei der Temperaturerhöhung um 1° C. die Leitungsfähigkeit zunahm bei

concentrirter Kupfervitriollösung um	0,0286	zwischen	14,4°—56° C.
„ Zinkvitriollösung (auf das 4fache verdünnt) um	0,0223	„	20° —54,4° C.
Salpetersäure (käuflicher von 36°) .	0,0263	„	13,1°—40,5° C.

Wenn auch in den Lösungen von Kupfervitriol und Zinkvitriol die Polarisation bei Anwendung von Elektroden von dem Metall der Lösungen sehr gering ist und bei diesem Verfahren nicht sehr wesentlichen Einfluss hat, so ist dasselbe doch bei Anwendung von Platinelektroden in der Salpetersäure durchaus unstatthaft, da die Polarisation in dem erwärmten Cylinder, in welchem die obere Elektrode verstellt wird, eine ganz andere wird, als in dem in der anderen Schliessung befindlichen, nicht erwärmten Cylinder.

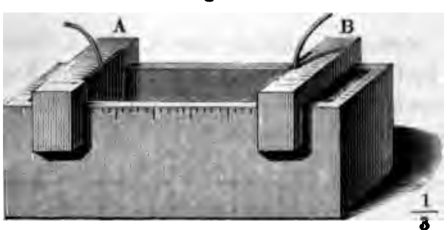
Bestimmungen von Horsford[1]).

215 Nach einer Methode, die der §. 177 I. beschriebenen ganz ähnlich ist. Die Flüssigkeiten waren in einem Holzkasten (Fig. 117) befindlich, in welchem sich an zwei Holzleisten die Elektroden verschieben liessen. Eine

[1]) Horsford, Pogg. Ann. Bd. LXX, S. 238. 1847*.

Theilung am Rande des Kastens gestattete die Verschiebung zu messen. Bei Füllung des Kastens mit Flüssigkeit bis auf verschiedene Höhen ergab

Fig. 117.



sich der Widerstand dem Querschnitt der Flüssigkeit umgekehrt proportional, so dass man annehmen kann, dass der Strom die ganze Flüssigkeit gleichmässig durchströmt.

Als Einheit des specifischen Widerstandes wurde der des Neusilberdrathes des Rheostaten angenommen. So ergaben sich folgende Werthe:

Schwefelsäure specif. Gew. 1,10 (16 % HSO_4)	75673
" " " 1,15 (21 %)	67770
" " " 1,20 (28 %)	56180
" " " 1,24 (33 %)	56180
" " " 1,30 (40 %)	56180
" " " 1,40 (51 %)	82520
Zinkvitriol, in 100 C. C. Wasser 7,287 Grm. $ZkSO_4, HO$ (?)	1896000
" " 100 C. C. " 4,175 "	2663400
Kupfervitriol, in 100 C. C. Wasser 15,093 Grm. $CuSO_4$.	972320
" " 100 C. C. " 7,547 " $CuSO_4$.	1410200
Kochsalz, in 500 C. C. Wasser 27,6 Grm.	577100
" " 500 C. C. " 21,3 "	769460
" 2 fache Verdünnung	1488200
" 4 fache Verdünnung	2750560
Chlorkalium, in 500 C. C. Wasser 27,6 Grm.	578000
" 2 fache Verdünnung	1103700
" 4 fache Verdünnung	2006500
Chlorbarium, in 500 C. C. Wasser 38,46 Grm.	1101300
" 2 fache Verdünnung	2177334
Chlorstrontium, in 500 C. C. Wasser 29,30 Grm.	780100
" 2 fache Verdünnung	1615400
Chlorcalcium specif. Gew. 1,04	672560
Chlormagnesium	672560
Chlorzink	1092500

Der Widerstand der verdünnten Schwefelsäure hat also ein Minimum bei einem Gehalte von etwa 28 bis 40 Proc. an Schwefelsäurehydrat.

Bestimmungen von Wiedemann [1]).

216 Nach einer Methode, ähnlich der S. 269 I. beschriebenen. Der Widerstand des Platins ist gleich 1 gesetzt. Die Kupfer- und Silberlösungen wurden zwischen Kupfer- und Silberplatten, die übrigen Lösungen zwischen Platinplatten eingeschaltet.

Gehalt in 1000 C. C. Wasser	Temperatur	Widerstand
31,17 Grm. $CuSO_4 + 5$ aq.	18—20° C.	7805000
62,34 „ „	„	4202000
77,92 „ „	„	3514000
93,51 „ „	„	3178000
124,68 „ „	„	2567000
155,85 „ „	„	2181000
187,02 „ „	„	1936000
„ „ „	20,2	1907000
„ „ „	26,2	1715000
„ „ „	37,5	1419000
„ „ „	51,5	1163000 [2])
„ „ „	60	1047000
„ „ „	75,6	894000
24,47 Grm. $CuNO_6$	14—15	3981000
45,81 „ „	„	2227000
68,72 „ „	„	1605000
91,63 „ „	„	1348000
42,5 „ $AgNO_6$	16 [3])	3273000
53,3 „ „	„	2566000
85 „ „	„	1771000
127,5 „ „	„ [3])	1294000
170 „ „	„	1019000

[1]) G. Wiedemann, Pogg. Ann. Bd. XCIX, S. 225. 1856*. — [2]) In der Originalabhandlung muss diese Zahl an Stelle der Zahl 1251000, sowie die Zahl 262 an Stelle der Zahl 282, aus der jene berechnet ist, gesetzt werden. — [3]) Die Lösungen von 42,5 und 127,5 Grm. $AgNO_6$ waren etwas wärmer, als die übrigen Silberlösungen. Die Widerstände der concentrirten Schwefelsäure schwanken durch Bildung einer schlecht leitenden Schicht von ganz concentrirter Schwefelsäure an der positiven Platte. Die Widerstände der Kalilösung und des salpetersauren Ammoniaks sind nur Annäherungen. Diese Lösungen waren nicht ganz rein.

	Temperatur	Widerstand
' Grm. SO_3 in 100 C. C.	—	499000
„ „	—	283500
„ „	—	147200
„ „	—	88070
„ „	—	79560
„ „	—	108300
„ „	—	151900
„ „	—	322700
„ „	—	508000
' Grm. KO in 1000 C. C.	—	430400
„ „	—	230700
„ „	—	170900
„ „	—	142000
rm. NH_4NO_6 in 1000 C. C.	—	193100
„ „	—	102400
„ „	—	53500

itungswiderstände der Kochsalz- und Salpeterlösungen nach W. Schmidt[1]).

Nach der Methode von Horsford, vermittelst eines Rheostaten von **217**
berdrath. Um die Zahlen auf absolutes elektromagnetisches Maass
luciren (s. Bd. II.), sind sie mit 598.10⁷ zu multipliciren. Sie sind
Vergleichung mit dem Jacobi'schen Widerstandsetalon erhalten.
s wurde hierbei zugleich die elektromotorische Kraft der Kette für
und dann dieselbe nach Einschaltung der Flüssigkeitssäule in den
ssungskreis bestimmt, indem man in beiden Fällen den Widerstand
nen konnte. Die Differenz beider gab dann die in der Flüssigkeit
te Kraft der Polarisation an (vergl. im Capitel Polarisation). —
imensionen der Flüssigkeitsschicht sind 10 Millimeter Länge, 36
eter Breite, 32 Millimeter Höhe. Die bei Anwendung des Rheo-
unvermeidlichen Fehler konnten die Genauigkeit der Resultate
ein wenig beeinträchtigen. — Die Rubrik p enthält den Salzgehalt
) Grammen der Lösung, w den Widerstand, k die Zunahme dessel-
ei einer Temperaturerhöhung von 1° C.

[1]) W. Schmidt, Pogg. Ann. Bd. CVII, S. 553. 1859*.

Kochsalz.

p	$t = 18^0$ w	k zwischen 18^0 und 30^0 C.
25,8758 Grm.	0,59852	0,00995
24,4033	0,57982	0,01473
20,9787	0,63840	0,01476
17,0174	0,71109	0,01617
10,4525	1,03934	0,02623
6,0957	1,55599	0,03161
3,6880	2,46492	0,07959
1,7177	5,56571	0,20220

Salpeter.

p	w	k
18,9167 Grm.	0,83271	0,01763
13,7647	1,10626	0,02478
10,4840	1,35099	0,03281
6,6079	1,94955	0,04705
3,3964	3,32633	0,04430
1,5452	6,38318	0,01016

Der Leitungswiderstand der Kochsalzlösungen erreicht also l 24,4 Proc. Salzgehalt ein Minimum und steigt bei weiterer Concentrati Beim Salpeter zeigt sich ein solches Minimum nicht. — Diese Zahl reducirt auf den Widerstand von Kupfer = 1, wie die von Horsfo erhaltenen, wären für Kochsalzlösungen:

p	Horsford	Schmidt	Verhältniss
5,231 Grm.	6829200	4626800	1,48 : 1
4,086	9105000	5790300	1,57 : 1
2,085	17615000	10822000	1,61 : 1
1,054	32548000	20466000	1,59 : 1

Diese Unterschiede können in der Verschiedenheit des Verhältnis des Widerstandes des Neusilbers gegen den des Kupfers bedingt s welches in den beiden Versuchsreihen mit dem Neusilber verglichen wu

Bestimmungen von Becker [1]).

218 Die Flüssigkeiten befanden sich in einem durch eine untergest Lampe erwärmten Glaskolben, in den die Elektroden in festem Absta von einander eingesenkt waren. Vermittelst einer Vorrichtung, welche in §. 163 beschriebenen ähnlich ist, konnte ohne sonstige Aenderung Schliessungskreises dieser Apparat in letzteren eingefügt oder aus d selben ausgeschaltet werden.

---

1) Becker, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIII, S. 1. 1850* und Bd. L S. 94. 1851*.

Durch Einstellen des in dem einfachen Schliessungskreise einer Säule von (meist) drei Bunsen'schen Elementen befindlichen Wheatstone'-schen Rheostaten mit zwei Walzen (derselbe war mit Neusilberdrath bewickelt) wurde die Intensität des Stromes sowohl vor, als auch nach der Einschaltung der Flüssigkeit auf zwei bestimmte Werthe I und I_1 gebracht. Aus den beiden ersten Beobachtungen kann man den constanten Widerstand R der Schliessung und die ursprüngliche elektromotorische Kraft E der Kette, und mit Hülfe dieser Grössen aus den beiden folgenden die durch den Strom in der Flüssigkeit erzeugte elektromotorische Kraft der Polarisation p, welche sich von der ursprünglichen Kraft der Kette subtrahirt, sowie den Widerstand der Flüssigkeit r bestimmen. Sind nämlich in den vier Fällen die Einstellungen des Rheostaten n, n_1, v und v_1, so hat man zu diesen Bestimmungen die vier Gleichungen:

$$I = \frac{E}{R + n} \qquad I_1 = \frac{E}{R + n_1}$$

$$I = \frac{E - p}{R + v + r} \qquad I_1 = \frac{E - p}{R + v_1 + r}.$$

Es ist hierbei die Voraussetzung gemacht, dass die Polarisation p in der Flüssigkeit bei den verschiedenen Intensitäten I und I_1 dieselbe bleibe, eine Voraussetzung, die nur für Ströme von starker Intensität innerhalb gewisser Grenzen gelten würde.

In der Kupfer- und Zinkvitriollösung dienten Elektroden aus dem entsprechenden Metall, bei denen indess auch eine auf der positiven Elektrode sich bildende Oxydschicht die Stromintensität schwächt und sich beim Oeffnen wieder löst. Hierdurch können kleine Unregelmässigkeiten entstehen. In den anderen Lösungen wurden Platinelektroden angewandt. Die Anwendung des Wheatstone'schen Rheostaten konnte wohl auch zu Fehlern Veranlassung gegeben haben.

Die Widerstände r bei verschiedenen Temperaturen t ergaben sich folgendermaassen:

Zinkvitriollösung, möglichst rein.

96,00 Grm. Zinkvitriol in 100 C.C. der Lösung (zwischen 9,3 und 70° C.)

$$r = 50{,}1492 - 1{,}5288\,t + 0{,}024972\,t^2 - 0{,}00015756\,t^3. \qquad a)$$

Dieselbe Lösung mit einem gleichen Vol. Wasser (zwischen 15° und 90° C.)

$$r = 46{,}017 - 0{,}9789\,t + 0{,}0116835\,t^2 - 0{,}00005426\,t^3. \qquad a)$$

Kupfervitriollösung, völlig rein. Bezeichnet t die Temperatur, p die Menge des krystallisirten Salzes in der Lösung, so ist zwischen 14° und 30° C.

$$\begin{aligned} r = 100{,}705 &- 7{,}55128\,p - 0{,}289896\,p^2 - 0{,}00381569\,p^3 \qquad b) \\ &- (1{,}90774 - 0{,}10413\,p + 0{,}0023508\,p^2)\,t \\ &+ (0{,}014003 - 0{,}0001795\,p)\,t^2 \\ &- 0{,}00003968\,t^3. \end{aligned}$$

Für einige Temperaturen und Gehalte an Salz ergiebt sich hieraus:

% Salz	Temperatur						
	14°	16°	18°	20°	24°	28°	30°
8	42,10	40,35	38,68	37,10	34,18	31,57	30,38
12	33,50	32,16	30,91	29,73	27,60	25,75	24,94
16	28,74	27,66	26,66	25,74	24,08	22,72	22,11
20	26,33	25,37	24,48	23,65	22,19	20,97	20,45
24	24,83	23,84	22,90	22,02	20,45	19,09	18,49
28	22,75	21,57	20,43	19,36	17,37	15,58	14,74

Schwefelsäure, specif. Gew. 1,24, nicht ganz rein, zwischen 21,2 und 100° C.

$$r = 6{,}4195 - 0{,}1099\, t + 0{,}0007201\, t^2 - 0{,}000001181\, t^3. \quad c)$$

Schwefelsäure ganz rein, bei einem Procentgehalt an SO_4H von 14,1 bis 77,1 und Temperaturen zwischen 0 und 28° C.

$$\begin{aligned} r = {} & 3{,}82965 - 0{,}106737\, t + 0{,}0048407\, t^2 - 0{,}000048802\, t^3 \\ & + (0{,}14085 - 0{,}0060\, t + 0{,}00000011\, t^2)\, p \\ & - (0{,}0066668 - 0{,}000082236\, t)\, p^2 \\ & + 0{,}000092665\, p^3. \end{aligned}$$

Nach dieser Formel berechnet sich der Widerstand für verschieden verdünnte Schwefelsäuren, wenn man die Formel über die Grenzen der Beobachtung, die durch die specif. Gew. 1,10 und 1,4 gegeben sind, hinaus gelten lassen will:

Specif. Gew.	Temperatur							
	0°	4°	8°	12°	16°	20°	24°	28°
1,10	4,75	4,10	3,58	3,20	2,92	2,72	2,55	2,45
1,20	4,59	3,84	3,20	2,74	2,30	1,96	1,68	1,42
1,25	4,54	3,78	3,10	2,57	2,16	1,79	1,50	1,24
1,30	4,69	3,92	3,25	2,73	2,29	1,94	1,63	1,36
1,40	5,83	5,08	4,49	4,02	3,63	3,33	3,10	2,90
1,50	9,48	8,33	7,36	6,54	5,94	5,56	5,24	4,94
1,60	16,64	14,38	12,52	10,77	9,52	8,50	7,66	7,00
1,70	32,56	26,53	21,61	17,69	14,64	12,33	10,62	9,37

Die specifischen Gewichte sind nach der Tabelle von Bineau[1]) angegeben.

Salpetersäure, vom specif. Gew. 1,36, destillirt, unverdünnt, zwischen 1,8 und 50° C.

$$r = 7,10 - 0,20721\,t + 0,004600\,t^2 - 0,0000379\,t^3 \qquad d)$$

Um die in den Formeln a, b, c, d angeführten Werthe auf den Leitungswiderstand des Neusilbers gleich 1 zu reduciren, müssen die Resultate bei den Bestimmungen für

Schwefelsäure	mit	13650
Salpetersäure	„	13650
Zinkvitriol	„	28960
Kupfervitriol	„	51190

multiplicirt werden.

Bestimmungen von Lenz und Saweljew.

219 Lenz und später Saweljew haben den Widerstand von verschieden verdünnter Schwefelsäure bestimmt, indem sie mit und ohne Einschaltung der Flüssigkeitssäule, deren Widerstand r sei, durch Einfügung des Rheostaten in den Stromkreis die Intensität des Stromes auf einen gleichen, an einer Tangentenbussole gemessenen Werth I brachten. Dasselbe Verfahren wurde noch einmal bei Verlängerung der Flüssigkeitssäule auf die $n$fache Länge angewandt.

Man erhält so vier Gleichungen, durch die man den Widerstand der Flüssigkeit mit dem des Rheostatendrathes vergleichen kann. Lenz hat hierbei Platinelektroden, Saweljew[2]) meist Elektroden von amalgamirtem Zink angewendet, bei welchen die Polarisation constanter ausfällt. Die Auflösung der positiven Elektrode zu Zinkvitriol bietet eine Fehlerquelle dar, welche indess durch diesen Vortheil aufgewogen wird.

Die Schwefelsäure war nicht chemisch rein und mit Newawasser verdünnt, und die Beschaffenheit des Rheostatendrathes ist nicht bestimmt. Die bei Einfügung des Rheostaten unvermeidlichen Fehler treten auch hier auf. Wir geben deshalb nur einige der von Saweljew erhaltenen Zahlenresultate an, mit denen die von Lenz erhaltenen Werthe mässig gut übereinstimmen.

---

[1]) Bineau, Ann. de Chim. et de Phys. [3] T. XXVI, p. 125*. — [2]) Saweljew, Erman's Archiv Bd. XV, S. 58. 1856*.

Specif. Gewicht	Gehalt in 100 Gewthln. an HSO_4	Temperatur	Widerstand
1,003	0,5	16,1	16,01
1,018	2,2	15,2	5,47
1,053	7,9	13,7	1,884
1,080	12,0	12,8	1,368
1,147	20,8	13,6	0,960
1,190	26,4	13,0	0,871
1,215	29,6	12,3	0,830
1.225	30,9	13,6	0,862
1,252	34,3	13,5	0,874
1,277	37,3	—	0,930
1,348	45,4	17,9	0,973
1,393	50,5	14,5	1,086
1,492	60,6	13,8	1,549
1,638	73,7	14,3	2,786
1,726	81,2	16,3	4.337
1,827	92,7	14,3	5,320

Widerstand von Zinkvitriollösungen nach Beetz[1]).

220 Bei den Bestimmungen war nicht nur der Einfluss der Polarisation, sondern auch der Uebergangswiderstand möglichst vermieden.

Als Einheit des Widerstandes ist die Widerstandseinheit von Siemens (eine Quecksilbersäule von 1^m Länge und $1 \square^{mm}$ Querschnitt) genommen. Die Bestimmungen wurden vermittelst der Wheatstone'schen Drathcombination vorgenommen; und zwar wurden die Widerstände von zwei constanten Zweigen der Leitung gleich gemacht, so dass der Widerstand der beiden anderen Zweige, welche einerseits die Lösung, anderseits einen Siemens'schen Widerstandsetalon (Fig. 88, S. 239) und einen Rheochord nach der Seite 235, Fig. 83 gezeichneten Construction enthielten, gleich sein mussten. Die Verbindungen geschahen durch Metallstöpsel. Die Flüssigkeit wurde in ein, an beiden Enden gerade abgeschliffenes cylindrisches Glasrohr gebracht. Die Länge desselben betrug 297^{mm}, sein Querschnitt (aus dem Gewicht des das Rohr erfüllenden Quecksilbers und seiner Länge bestimmt) $140,51 \square^{mm}$. Auf das eine Ende dieses Rohres war eine, mit einem dicken Kupferdrath als Zuleiter

[1]) Beetz, Pogg. Ann. Bd. CXVII, S. 1. 1862*.

versehene Metallplatte durch einen übergezogenen Kautschukschlauch luftdicht aufgepresst. Nachdem die ausgekochte Lösung noch heiss in das Glasrohr gefüllt war, wurde das zweite Ende desselben mit einer gleichen Metallplatte, die aber eine ganz feine Durchbohrung hatte, in ganz gleicher Weise bedeckt. Das Glasrohr wurde nun in horizontaler Lage in die Tubuli zweier Glasflaschen eingesetzt, die mit der gleichen Lösung gefüllt waren, und durch welche die gut lackirten Leitungsdräthe hindurchgingen. Auch die Metallplatten an den Enden des Rohres waren auf der Hinterseite lackirt. Es konnte so bewirkt werden, dass in dem Glasrohr keine Luftblase zurückblieb und dasselbe durch die enge Oeffnung der zweiten Metallplatte sich bei den Temperaturänderungen stets vollkommen mit Flüssigkeit füllte. Der ganze Apparat stand in einem mit Wasser gefüllten Kasten von Weissblech, welcher durch Gaslampen erhitzt wurde. Die Widerstände der zur Verbindung der Flüssigkeitsröhre mit den übrigen Theilen des Apparates dienenden Dräthe waren gegen den Widerstand der Flüssigkeit selbst verschwindend klein. Die Flüssigkeiten wurden meist zweimal, vor und nach dem Durchleiten des Stromes analysirt. Es wurde Lösung von Zinkvitriol untersucht. Die Polarisation wurde vermieden durch Anwendung amalgamirter Zinkplatten, der Uebergangswiderstand, welcher sich stets bildet, wenn nicht jegliche Absorption von Luft vermieden wird, indem die Polplatten erst längere Zeit in siedende Zinkvitriollösung gelegt und dann, ohne von denselben entblösst zu werden, auf dem Rohr befestigt wurden [1]). Bei der Untersuchung von 24 verschieden concentrirten Lösungen, deren Salzgehalt σ auf 100 Grm. Wasser in der Lösung zwischen 7,73 Grm. und 60,79 Grm. des wasserfreien Salzes variirte, und bei (10 bis 14) verschiedenen Temperaturen t zwischen etwa 8,7^0 und 85^0 C. ergaben sich unter Anderen die folgenden Leitungsfähigkeiten λ, welche auf die des Quecksilbers gleich 1 bezogen sind. Alle Zahlen λ sind mit 1000000000 multiplicirt.

---

[1]) Bringt man in ein Rohr voll Zinkvitriollösung eine Reihe von parallelen Zinkplatten, so ist der Widerstand kleiner, wenn sie sich berühren, als wenn sie von einander getrennt sind; dieser Unterschied hört auf, wenn die Zinkplatten längere Zeit in siedender Zinkvitriollösung gelegen haben und dann schnell in die Röhre eingeführt werden. Im ersten Fall ist also ein Uebergangswiderstand vorhanden, im zweiten nicht.

Reihe	σ								
I	7,73	t	9,4	13,0	19,9	28,0	41,1	54.1	
		λ	1842	2033	2382	2849	3516	4223	
II	10,32	t	11,5	18,5	28,0	43,5	59,1	70,5	
		λ	2375	2767	3413	4418	5395	5947	
III	13,48	t	15.7	27,8	36,6	53,3	64,1	73,1	
		λ	3032	3948	4611	5946	6672	7268	
V	18,48	t	15,3	24,5	37,5	45,7	53,7	69,1	
		λ	3539	4377	5624	6397	7102	8488	
V	21,58	t	10,4	18,1	22,8	32,2	41,8	64,9	
		λ	3514	4266	4719	5323	6040	8945	
VIII	27,65	t	11,0	16,4	26,0	53,3	71,1	76,3	
		λ	3641	4201	5197	8341	10241	10708	
X	28,43	t	13,6	23,5	29,0	43,5	58,9	68,0	
		λ	3994	5004	5620	7324	9178	10162	1
XII	29,19	t	10,3	18,1	25,3	35,0	45,2	60,7	
		λ	3609	4415	5236	6374	7586	9324	1
XVI	33,83	t	12,0	27,5	40,3	51,1	59,7	67,1	
		λ	3685	5400	7076	8368	9419	10296	1
XIX	40,78	t	9,3	23,6	35,8	46,6	59,6	66,7	
		λ	3202	4789	6304	7823	9543	10326	1
XXI	48,15	t	10,8	18,6	30,2	44,0	55,1	73,7	
		λ	3020	3806	5148	6885	8411	10884	1
XXIII	53,94	t	0	11,1	14,5	20,3	38,1	59,5	
		λ	1846	2643	2937	3615	5767	8617	1
XXIV	60,79	t	10,6	18,6	27,5	37,2	56,6	73,1	
		λ	2249	2998	3883	5099	7589	9900	1

In Fig. 118 sind einige dieser Resultate dargestellt; es bezeichne[n] Abscissen die Temperaturen, die Ordinaten die Widerstände, die Curven beigeschriebenen Zahlen die Reihe der Beobachtungen.

Der Widerstand steigt also bei schwachen Concentrationen mit nehmender Temperatur gleichmässig bei den verschiedenen Lösun[gen] und zwar um so stärker, je weiter die Temperatur sinkt. Bei gröss[eren] Concentrationen steigt der Widerstand mit sinkender Temperatur stä[rker], so dass bei derselben Temperatur mit wachsender Concentration Minimum des Widerstandes (wie schon von Hankel, §. 213, beoba[chtet] wurde) und dann wiederum eine Zunahme desselben eintritt. Das M[axi]mum zeigt sich bei den verschiedenen Temperaturen bei verschied[enen] Concentrationen.

Aus den Versuchen von Beetz berechnet sich ferner die Leitu[ngs]fähigkeit der Lösungen bei verschiedenem Gehalt p an wasserfr[eiem] schwefelsauren Zinkoxyd bei 20°C. nach der Formel:

$$\lambda_{20} = 0{,}000000124 + 0{,}0000004131\,p - 0{,}000000007874\,p^{2} + 0{,}00000000005079\,p^{3}.$$

Fig. 119, in der die Abscissen die Salzgehalte, die Ordinate[n] Leitungsfähigkeit angeben, macht dieses Verhalten anschaulich.

Mit steigenden Temperaturen nimmt die Leitungsfähigkeit bei ver-

Fig. 118.

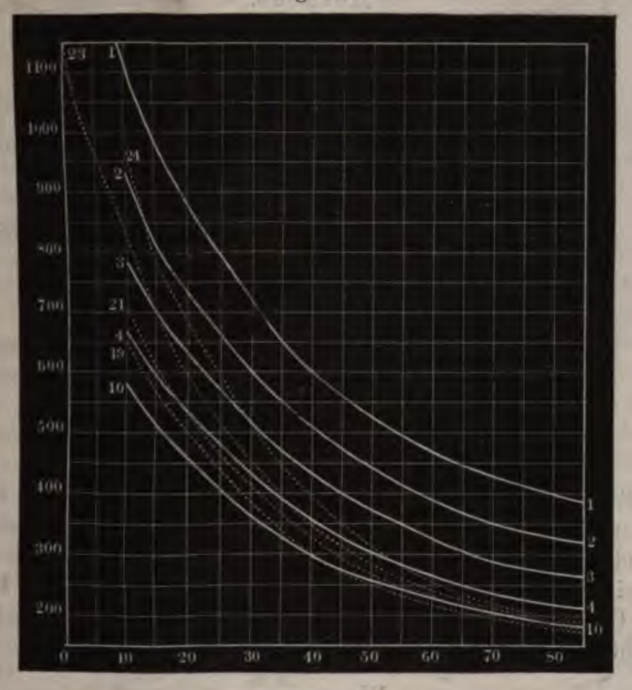
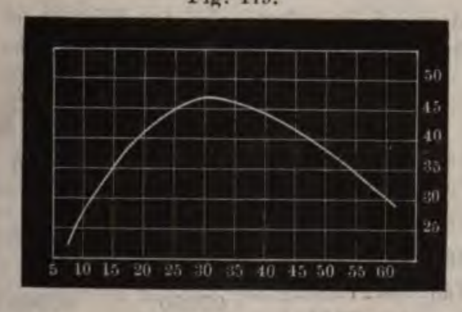


Fig. 119.



schiedenen Salzgehalten p der Lösungen verschieden schnell zu. Die Formel $z = (32{,}09 + 4{,}0364\,p - 0{,}0473\,p^2)\,10^9$ giebt den Coefficienten z dieser Zunahme etwa zwischen 25 und 45° C. an; dieselbe ist innerhalb jener Grade nahezu proportional der Temperaturerhöhung. Bei schwach und bei stark concentrirten Lösungen nimmt indess bei höheren Temperaturen die Leitungsfähigkeit etwas weniger zu, bei stark concentrirten nimmt sie ausserdem bei niederen Temperaturen etwas stärker zu, als dieses Gesetz erfordern würde.

Versuche von Paalzow[1]) nach der §. 179 beschriebenen Methode.

221

	Temperatur.	Widerstände.	
Quecksilber		1	
HSO_4	15°C.	96950	
HSO_4 + 14 aq	19	14157	Minimum
HSO_4 + 13 aq	22	13310	
HSO_4 + 499 aq	22	184773	
$ZkSO_4$ + 23 aq	23	194400	Minimum
$ZkSO_4$ + 24 aq	„	191000	
$ZkSO_4$ + 107 aq	„	354000	
$CuSO_4$ + 45 aq	22	202410	
$CuSO_4$ + 105 aq	„	339341	
$MgSO_4$ + 34 aq	„	199180	
$MgSO_4$ + 107 aq	„	324600	
HCl + 15 aq	23	13626	
HCl + 500 aq	„	86679	

Bei der Schwefelsäure und dem Zinkvitriol tritt das einer bestimmten Concentration der Lösungen entsprechende Minimum des Widerstandes deutlich hervor.

Bei Gemengen wurden die folgenden Resultate erhalten. Denselben ist in Columne 3 das Mittel der Leitungswiderstände R und R_1 der gemischten Lösungen, in Columne 2 der nach der Formel

$$W = \frac{R R_1}{R + R_1}$$

berechnete Widerstand beigefügt; also der Widerstand unter der Annahme, dass der Strom beider Flüssigkeiten nebeneinander durchfliesst[2]).

	R und R_1	W beob.	$W = \frac{R R_1}{R + R_1}$	$W = \frac{R + R_1}{2}$
$ZkSO_4$ + 50 aq $CuSO_4$ + 50 aq	232600 2133832	193920	222840	223216
$ZkSO_4$ + 50 aq HSO_4 + 50 aq	232600 25775	64800	46300	129187
$CuSO_4$ + 50 aq HSO_4 + 50 aq	213832 25775	63460	45900	119803
$ZkSO_4$ + 23 aq $CuSO_4$ + 55 aq	194400 225254	192430	208700	209827
$ZkSO_4$ + 23 aq $CuSO_4$ + 105 aq	194400 339341	199620	247200	266870

[1]) Paalzow, Berl. Monatsber. 30. Juli. 1868, S. 486*; Pogg. Ann. Bd. CXXXV S. 489. 1869*. — [2]) In Betreff der Leitungsfähigkeit der Gemenge vgl. auch die Versuche von Bouchotte (§. 225, S. 338).

Es stimmt also der beobachtete Widerstand weder mit der einen noch mit der anderen Formel, steht aber dem der besser leitenden Flüssigkeit näher.

Bestimmungen von Kohlrausch und Nippoldt[1]).

222 Abwechselnd gerichtete Inductionsströme, erzeugt durch die Rotation eines Magnets in einer Inductionsspirale, wurden durch eine mit verdünnter Schwefelsäure gefüllte Glasröhre von 109,02 $\square^{mm}$ Querschnitt geleitet, in der sich zwei Platinelektroden im Abstand von 860^{mm} befanden. Ausserdem durchflossen die Ströme ein Elektrodynamometer. Der Zersetzungsapparat wurde sodann durch verschiedene Längen des Rheochords von du Bois-Reymond ersetzt und die Uebereinstimmung der in beiden Fällen durch das Dynamometer gemessenen Intensitäten bei verschiedenen, durch eine Sirene gemessenen Rotationsgeschwindigkeiten des inducirenden Magnets festgestellt. Die Polarisation war hierdurch zum grössten Theil ausgeschlossen (vergl. indess das Capitel Polarisation). Auf diese Weise ergaben sich die relativen Widerstände R und Leitungsfähigkeiten L bezogen auf den des Quecksilbers gleich 1:

Schwefelsäure

Spec. Gew. bei 18,5°C.	Proc. HSO_4.	R (22° C.)	L	Aenderung von R für 1° in Proc.
1,0504	8,3	34530	28960 *)	0,653 **)
1,0989	14,2	18946	52781	0,646
1,1431	20,2	14990	66710	0,799
1,2045	28,0	13133	76145	1,317
1,2631	35,2	13132	76148	1,259
1,3163	41,5	14286	69997	1,410
1,3547	46,0	15762	63444	1,674
1,3994	50,4	17726	56416	1,582
1,4482	55,2	20796	48091	1,417
1,5026	60,3	25574	39102	1,794

*) Diese Zahlen sind mit 10^{0} zu dividiren.

**) Berechnet nach der Annahme, dass die Aenderungen der Temperatur proportional sind.

Auch hier zeigt sich das Minimum des Widerstandes bei einem Gehalt der Säure von 28 bis 35 Proc. (beim spec. Gew. 1,233) gleich 13132, wie es auch Paalzow für einen Gehalt von 28,85 Proc. (13810) findet.

Für je 1° Temperaturerhöhung steigt im Allgemeinen die Leitungsfähigkeit um die Grösse

$$\Delta = 0{,}4680 + 0{,}02190\,p,$$

wo p den Procentgehalt der Flüssigkeit von concentrirter Schwefelsäure angiebt.

---

[1]) Kohlrausch, Göttinger Nachr. Nov. 18. 1868, S. 415*. Nippoldt, Jahresbericht des phys. Vereins zu Frankf. 1867 — 68, S. 71*. Pogg. Ann. Bd. CXXXVIII, S. 379, 1869*.

Versuche von Said Effendi.

223 Auch bei sehr schlecht leitenden, nicht zersetzbaren Flüssigkeiten hat Said Effendi [1]) eine Leitungsfähigkeit nachzuweisen und zu messen versucht. Trennte er zwei Platinplatten mittelst Flanell oder Seide oder Glasstäben, wickelte sie um eine Röhre, senkte sie so in verschiedene schlechtleitende Flüssigkeiten und verband sie mit 4 bis 8 Bunsen'schen Elementen, so zeigte die Elektrolyse die Leitungsfähigkeit der Flüssigkeiten an. Da hier der Querschnitt (195 000 □mm) bei der Benutzung beider Seiten der Platten sehr gross, der Abstand der Platten sehr klein ist, so ist die Stromintensität verhältnissmässig bedeutend. So giebt reines Wasser eine reichliche Gasentwickelung, ebenso Alkohol, auch Terpentinöl (mit 8 Bunsen'schen Elementen), ebenso reines Petroleum. Bei Ersetzung des Apparates durch einen Rheostat und Messung der Intensität des Stromes bei kurz dauerndem Durchleiten ergaben sich die Leitungsfähigkeiten von:

Wasser	Petroleum	Schwefelkohlenstoff	Alkohol
1000	72	55	49

Aether	Terpentinöl	Benzol
40	23	16

Ob indess hier nicht doch eine Leitung durch den hygroskopischen Flanell oder ein Funkenübergang der Elektricität an einzelnen, einander berührenden Metallstellen stattfand, der die Zersetzungserscheinung bedingt, mag dahingestellt bleiben. Jedenfalls wären genauere Versuche anzustellen, ehe obige Körper als durch den Strom zersetzbar anzusehen wären.

224 Wir müssen jetzt die verschiedenen Angaben der einzelnen Beobachter mit einander vergleichen, und sie, wo es möglich ist, auf ein gemeinsames Maass zurückführen. Als ein solches würde der Widerstand des reinen Quecksilbers als Einheit dienen können. Auf dieses lassen sich indess wegen Mangel an experimentellen Daten nicht alle Beobachtungen reduciren.

Schon bei einer Vergleichung der Resultate von Schmidt mit denen von Horsford zeigt sich ein wesentlicher Unterschied, der durch eine verschiedene Leitungsfähigkeit des von beiden Beobachtern zur Bestimmung der Widerstände verwendeten Neusilberdrathes des Rheostaten und die Mängel der Messungen mit den Rheostaten bedingt sein kann. — Zur Vergleichung der auf den Widerstand des Silbers reducirten Beobachtungen von Becquerel mit denen von Horsford und Becker kann die Angabe Becker's dienen, dass der von ihm (und von Horsford) benutzte Neusilberdrath einen 12,401 mal grösseren Widerstand besass, als der des Silbers ist. Indess fehlen auch hier oft genauere An-

[1]) Said Effendi, Compt. Rend. T. LXVIII, p. 1565. 1869*.

ır Temperatur und des Gehaltes der Lösungen. Bei dieser Ver-
ʒ ergeben sich grosse Differenzen.

ist u. A. der Widerstand einer Kupfervitriollösung, welche
ˈrm. wasserfreies Salz oder 20,83 Proc. wasserhaltiges Salz ent-
ˈh Horsford, gegen den Widerstand des Neusilbers gleich 1
20. Berechnet man mit Becker denselben Werth aus der An-
rsford's für die verdünntere Lösung desselben Salzes, so er-
ıan 1053100, während Becker's Tabelle selbst den Werth
51190 = 1194300 ergiebt, und er aus den Becquerel'schen
für jenen Werth annähernd die Zahl 1305400 herausrechnet. —
der Schwefelsäure ergeben sich solche Differenzen. Die Säure
ːif. Gew. 1,25 hat nach Horsford den Widerstand 56180, nach
den Widerstand 61430. Die Resultate von Lenz und Sa-
weichen noch viel mehr ab, vermuthlich in Folge einer fehler-
essung der Dicke des Rheostatendrathes.

h die relativen Werthe der einzelnen Bestimmungen für ver-
concentrirte Lösungen sind nicht völlig in Uebereinstimmung.
ːhwankt das Verhältniss der numerischen Werthe, welche Schmidt
sford für die Widerstände gleicher Kochsalzlösungen gefunden
wischen den Werthen 1 : 1,48 und 1 : 1,61. — Setzt man den
nd einer verdünnten Schwefelsäure vom specif. Gew. 1,25 gleich
rgiebt sich folgende Vergleichung der von Horsford, Becker
Verfasser gefundenen Werthe der Widerstände bei 20°C.

Specif. Gew.	Horsford.	Wiedemann.	Becker.
1,072	—	185	—
1,100	135	—	152
1,142	—	110,7	—
1,150	121	—	131
1,200	100	—	109
1,250	100	—	100
1,270	—	100	—
1,300	100	—	108
1,400	147	—	186
1,420	—	136	—
1,500	—	191	304
1,665	—	406	—
1,840	—	638	—

ıach weichen die Resultate von Becker viel weiter von den
ıford und mir gefundenen von einander ab, als diese Resultate
ınder.

Eine Vergleichung der Versuche von Saweljew mit denen von Becker ergiebt gleichfalls sehr bedeutende Differenzen:

Specif. Gew.	Widerstände nach		Specif. Gew.	Widerstand nach	
	Saweljew.	Becker.		Saweljew.	Becker.
1,110	119	119	1,393	112	136
1,147	98	104	1,441	131	178
1,215	86	104	1,492	159	231
1,252	90,5	105	1,575	239	340
1,345	100	100	1,726	427	646

Diese Werthe sind aus einer von Saweljew gegebenen Tabelle berechnet. Die Widerstände der Säure vom specif. Gew. 1,345 sind bei beiden Beobachtungsreihen gleich 100 angenommen worden. Die Temperatur für beide Reihen ist 12° bis 16° C. Auch hier geben die Beobachtungen Becker's eine viel schnellere Aenderung des Widerstandes der Schwefelsäure mit Aenderung ihrer Concentration, als die von Saweljew, welche sich näher den von Horsford und mir erhaltenen Resultaten anschliessen. Vermuthlich liegen diese Ungleichheiten in der Aenderung der Polarisation bei den Versuchen von Becker, welche namentlich bei höheren Concentrationen hervortritt.

Aehnliche Abweichungen zeigen sich auch bei den Bestimmungen der Widerstände der Kupfervitriollösungen.

Viel besser stimmen die Bestimmungen für den Widerstand der Zinkvitriollösungen mit einander überein. Reducirt man die Bestimmungen von E. Becquerel auf den Widerstand des Quecksilbers gleich Eins (die Leitungsfähigkeit des Silbers ist nach Siemens 56,2 gegen die des Quecksilbers gleich 1), so stimmen sie mit den Zahlen von Beetz sehr gut; die Zahlen von Horsford, so weit sie sich reduciren lassen, ebenfalls, die von Becker viel schlechter überein. Es ist nämlich die Leitungsfähigkeit (sämmtliche Zahlen sind mit 1000000000 multiplicirt):

Salzgehalt auf 100 Grm. Wasser.	Temperatur.	Leitungsfähigkeit. Beetz	Becquerel
49,7	14,4	3133	3243
24,3		3905	4007
14,0		3047	3052

Salzgehalt auf 100 Grm. Wasser.	Temperatur.	Leitungsfähigkeit. Beetz	Becker
56,5	20°	3433	5665
27,5		4612	5176

Endlich ist nach Horsford die Leitungsfähigkeit bei einem Salzgehalt von 7,287 Grm. (wasserfreies) Salz in 100 Cubikcentimetern bei 18 bis 20°C. gleich 2426; nach Beetz die einer Lösung, welche 7,18 Grm. Salz auf 100 Grm. der Lösung enthält, gleich 2387.

Am zuverlässigsten dürften die §§. 220 bis 222 erwähnten Resultate von Beetz und Paalzow, sowie auch von Kohlrausch und Nippoldt sein, die auch unter sich sehr gut übereinstimmen. Die zu ihrer Auffindung angewandten Methoden sind jedenfalls die sichersten.

225 Wenngleich die einzelnen Beobachtungswerthe hiernach bedeutend variiren, so ergeben sich aus ihnen dennoch einige allgemeinere Resultate.

1) Zunächst scheint die Leitungsfähigkeit des reinen Wassers äusserst gering im Verhältniss zu der der Salzlösungen zu sein. Wenn auch das Resultat von Pouillet, dass die Leitungsfähigkeit des Wassers nur 0,0025 von der der concentrirten Kupfervitriollösung sein soll, wegen der bei den Bestimmungen auftretenden Polarisation nicht zuverlässig ist, so folgt der aufgestellte Satz auch aus anderen Erfahrungen, denen freilich genaue numerische Data nicht zu Grunde liegen.

2) Wird in dem reinen Wasser ein Salz, eine Säure, genug ein Leiter zweiter Klasse gelöst, so nimmt die Leitungsfähigkeit zuerst proportional der Menge dieses Stoffes zu; ein neuer Beweis, dass die Leitungsfähigkeit des Wassers gegen die des zugesetzten Stoffes als verschwindend klein angesehen werden kann. Bei weiterem Zusatze nähert sich die Leitungsfähigkeit der Lösung einem Maximum. Bei einzelnen Lösungen, z. B. von Kupfervitriol, Salpeter, wird dieses Maximum selbst bei völliger Concentration der Lösungen noch nicht erreicht; bei der Lösung anderer Stoffe, welche in grosser Quantität in Wasser sich auflösen, tritt das Maximum schon unterhalb des Maximums der Concentration ein, und bei weiterer Concentration nimmt die Leitungsfähigkeit wieder ab.

Bei den Lösungen von salpetersaurem Kupferoxyd lassen die Angaben nicht genau die Lage des Maximums erkennen, indess scheint es bei einer Verdünnung der concentrirten Lösung auf das Doppelte schon erreicht zu sein; bei Kochsalzlösungen tritt das Maximum bei einem Salzgehalt von 24,4 Proc. ein, bei der Schwefelsäure übereinstimmend nach älteren Beobachtungen von de la Rive und den neueren Untersuchungen bei einem specifischen Gewicht zwischen 1,20 und 1,26 (1,233), einem Gehalt von 20 bis 35 Proc. an concentrirter Säure. Zugleich ist diese Säure die am besten leitende Flüssigkeit. Auch bei Zinkvitriollösung zeigt sich das Maximum, ist aber je nach der Temperatur verschieden. — Das von Matteucci angegebene Maximum der Leitungsfähigkeit von Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure bedarf der Bestätigung.

Die von E. Becquerel aufgestellte Formel:

$$\frac{1}{L} = A + \frac{B}{q},$$

welche die Leitungsfähigkeit L der Lösungen der schwerer löslichen Salze und der sehr verdünnter Lösungen der leicht löslichen als eine Function des Salzgehaltes q hinstellt, hat nur einen rein empirischen Werth innerhalb enger Grenzen, da sie für das bei einzelnen Lösungen eintretende Maximum nicht gilt.

Eben so wenig begründet sind hiernach die Resultate von Marié Davy[1]), nach denen die Leitungsfähigkeit der Lösungen von Salzen und Säuren in Wasser der Formel $\lambda = a + bs$ entsprechen soll, in der s den Gehalt der Lösung an wasserfreiem Salz angiebt, a und b Constante sind, von denen a die Leitungsfähigkeit des Wassers für sich wäre. Auf die Behauptungen, dass die Leitungsfähigkeit eines Salzes mit der Grösse der Verwandtschaft seiner Elemente zunehmen soll u. s. f., gehen wir deshalb ebenfalls nicht näher ein.

Ueber die von Matteucci aufgestellten Beziehungen zwischen der Leitungsfähigkeit geschmolzener und gelöster Salze haben wir uns schon oben S. 315 ausgesprochen. — Leider fehlen uns noch ausführlichere Bestimmungen über die Leitungsverhältnisse der geschmolzenen Leiter zweiter Ordnung.

Der muthmaassliche Grund, weshalb die Leitungsfähigkeit der Lösungen sich bei grösserem Gehalt an gelöstem Stoffe einem Maximum nähert, wird in den theoretischen Betrachtungen über die Vorgänge der Elektrolyse näher beleuchtet werden.

3) Zwischen dem Leitungsvermögen der Flüssigkeiten für Wärme und Elektricität besteht kein directer Zusammenhang [2]). Nach der Abnahme der Leitungsfähigkeit ordnen sich die concentrirten Lösungen der folgenden Salze und die Schwefelsäure (specif. Gew. 1,25) wie folgt:

für Wärme: Quecksilber, Wasser, $CuSO_4$, HSO_4, $ZkSO_4$, NaCl.

„ Elektricität: Quecksilber, HSO_4, NaCl, $ZkSO_4$, $CuSO_4$, Wasser.

Es ist indess wohl zu bedenken, dass die Leitung der Elektricität in den Flüssigkeiten unter ganz anderen Bedingungen vor sich geht, als die Leitung der Wärme. Während die Wärme in den Flüssigkeiten von Theilchen zu Theilchen übergeht, ohne dass eine chemische Zersetzung eintritt, ist der Durchgang des Stromes stets mit einer solchen verbunden, wodurch also besondere Bewegungen einzelner Bestandtheile der Flüssigkeit in derselben vermittelt werden.

4) Gemische von Lösungen haben nicht immer die mittlere Leitungsfähigkeit ihrer Bestandtheile, wie Paalzow (§. 221) gezeigt hat. Nach Bouchotte[3]) leitet eine gemischte Lösung von schwefelsaurem Zink und Kupferoxyd besser, als dem Mittel der Leitungsfähigkeiten der gemischten Lösungen entspricht; ein Gemisch von salpetersaurem Zink und Chlorzink hat dagegen die mittlere Leitungsfähigkeit seiner Bestandtheile.

---

[1]) M. Davy, Compt. rend. T. LIV, p. 465. 1862*. — [2]) Paalzow, Berl. Monatsber. 1868, 30. Juli, S. 491*. Pogg. Ann. Bd. CXXXIV, S. 618. 1868*. — [3]) Bouchotte, Compt. rend. T. LXII, p. 955. 1864*.

5) Die Erhöhung der Temperatur vermehrt die Leitungsfähigkeit der Lösungen oder vermindert ihren Widerstand, und zwar mit steigender Temperatur in abnehmendem Verhältniss. So vermindert sich innerhalb der Temperaturgrenzen $t - t_1$ bei Temperaturerhöhung um einen Grad der bei der niederen Temperatur beobachtete Widerstand der Kupfervitriollösungen um δ Proc., wie in folgender Tabelle verzeichnet ist:

Gehalt der Lösung:

nach Hankel.		nach Becker.				nach Wiedemann.	
Concentrirte Lösung.			26,49%	14,6%	9,62%	16,7% (187 Grm. in 1000 CC.)	
$t - t_1$	δ	$t - t_1$	δ	δ	δ	$t - t_1$	δ
0—13,7°C.	2,93%	20—26°C. (27°C.)	1,66	1,63	1,59	20 —26° C.	1,68
0—38,7°C.	1,87%	40—50°C.	1,49	1,41	1,19	26 —37,5° C.	1,53
0—83°C.	1,07%	50—60°C. (70°C.)	0,93	0,49 (?)	0,82	37,5—51° C.	1,29
						51,5—60° C.	1,18
						60 —75,6° C.	0,91

Die Werthe von Becker sind seinen directen Beobachtungsresultaten entnommen. Sie stimmen annähernd mit den von Hankel und mir gefundenen überein. Mit wachsender Concentration scheint die Temperaturänderung den Widerstand etwas stärker zu ändern.

Für Zinkvitriollösungen hat Beetz (§. 220) ebenfalls die analogen Resultate nachgewiesen.

Aus den Bestimmungen Becker's, welche freilich wohl wegen der bei den concentrirteren Säuren mit Aenderung der Stromstärke eintretenden Aenderung der Polarisation nicht ganz zuverlässig sind, folgt für die Schwefelsäure ebenfalls, dass mit wachsender Concentration eine gleiche Temperaturänderung eine stärkere Abnahme des Widerstandes bedingt.

226 Auch die Gase sollen bei hoher Temperatur eine eigene Leitungsfähigkeit annehmen. — E. Becquerel[1]) spannte in einem langen, in einem Ofen erhitzten Platinrohr zwei parallele Platindräthe aus, welche einander nicht berührten, und verband das eine Ende des einen mit dem einen Pol einer Säule. Der andere Pol der Säule war mit dem einen Ende des Drathes eines Galvanometers von 24000 Windungen, das andere Ende des Galvanometerdrathes mit einem besonderen Rheostaten verbunden. Derselbe bestand aus einem Gefäss voll sehr verdünnter Kupfervitriollösung, in welchem sich eine Platinplatte als Elektrode befand. In das Gefäss tauchte ein Capillarrohr, in welches von oben mehr

[1]) E. Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. [3] T. XXXIX, p. 355. 1853*.

oder weniger tief ein Platindrath als zweite Elektrode eingesenkt wurde. Vom Rheostaten aus ging eine Leitung zu dem zweiten Drath im Platinrohr. Bei Rothglühhitze begann die Ablenkung der Galvanometernadel einen Strom anzuzeigen, welchen Becquerel als einen Nachweis für die Leitung des Stromes durch die Luftschicht zwischen beiden Platindräthen ansieht. — Nach Becquerel sollen so bei höheren Temperaturen alle Gase leitend werden. Verdünnte Gase sollen bei höheren Temperaturen besser als Gase von gewöhnlichem Druck leiten, wenngleich sie bei niederen Temperaturen den Strom ebensowenig durchlassen, wie letztere. — Die numerischen Angaben, dass die Leitungsfähigkeiten der Luft, des Wasserstoffs und der Kohlensäure sich wie 1 : 0,3 — 0,4 : 1,2 — 2 verhalten, dass der Widerstand der verdünnten Luft bei dem Druck von 760^{mm}, $137,0^{mm}$, $40,5^{mm}$, 2^{mm} sich wie 20,9 : 7,1 : 4,8 : 3,8 verhalte, und der Widerstand der gewöhnlichen erhitzten Luft wenigstens 30000mal grösser sei, als der von Wasser, welches $\frac{1}{20000}$ Kupfervitriol gelöst enthält, können auf Genauigkeit keinen Anspruch machen. Ebenso bedürften die sonderbaren Resultate, dass der Widerstand der Gase mit der Stromintensität und bei gleichbleibender Intensität mit der Zahl der Elemente der benutzten Säule sich ändere, ebenso die Angaben, dass der Strom leichter von einer grossen negativen Oberfläche durch die Gase zu einer kleinen positiven (wenn das Platinrohr oder ein Eisenrohr und ein Drath in demselben als Elektroden dienten), als umgekehrt übergehe, noch einer näheren Begründung. Dieselben können sehr wohl dadurch bedingt sein, dass in dem benutzten Rheostaten die Polarisation unter den verschiedenen Bedingungen sehr verschieden ausfallen musste. Vielleicht könnte auch die vermeintliche Leitung der Gase ganz und gar nur dadurch bedingt worden sein, dass sich bei höheren Temperaturen Nebenleitungen zwischen den Platindräthen, z. B. durch Schmelzen von Lackschichten u. s. f. herstellten. Grove [1]) wenigstens konnte bei dem folgenden Versuche keine besondere Leitungsfähigkeit der glühenden Gase nachweisen: Durch die die Enden eines Glasrohrs schliessenden Korke wurden zwei Kupferdräthe in dasselbe eingeführt, und zwischen ihnen ein Platindrath ausgespannt. Durch Hindurchleiten eines Stromes wurde derselbe in lebhaftes Glühen versetzt. Wurde ihm nun auf $^1/_{50}$ Zoll Entfernung ein zweiter Drath genähert, und wurden beide Dräthe mit den Polen der Batterie von Gassiot (§. 55) verbunden, so ging doch durchaus kein Strom zwischen beiden Dräthen über. Vielleicht bildeten sich bei den Versuchen von Becquerel auch zwischen den Dräthen einzelne Funkenentladungen, die dann besonderen Gesetzen folgen. (Vergl. das Verhalten der verdünnten Gase gegen Inductionsströme Bd. II).

Ueber die Leitungsfähigkeit der Flamme s. im Capitel „Thermoelektricität“.

---

[1]) Grove, Athenaeum 1853, S. 1134; Inst. 1854, S. 35*.

Viertes Capitel.

Bestimmung der elektromotorischen Kraft.

I. Einheit der elektromotorischen Kraft.

227 Als Einheit der elektromotorischen Kräfte würden wir nach den Angaben des §. 130 eine solche Kraft hinzustellen haben, welche der Einheit der Differenz der elektrischen Potentiale an den Enden eines Leiters entspräche.

Wir werden auf die Bestimmung dieser Einheit erst später zurückkommen. Für praktische Zwecke ist es bequemer, wie für den Widerstand, so auch für die elektromotorischen Kräfte eine empirische Einheit aufzustellen.

Als eine solche definiren wir die elektromotorische Kraft eines Daniell'schen Elementes, dessen beide Metallplatten aus Kupfer und amalgamirtem Zink bestehen und resp. in concentrirte Kupfervitriollösung und concentrirte Zinkvitriollösung tauchen. In dieser Art lässt sich das Daniell'sche Element von sehr constanter elektromotorischer Kraft herstellen. Die Platte von amalgamirtem Zink nimmt in Zinkvitriollösung gar keine Polarisation während des Hindurchleitens eines Stromes an, so dass sich hier die elektromotorische Kraft gar nicht ändert. Bei Anwendung von nicht amalgamirtem Zink ist dies nicht der Fall, ebensowenig bei Anwendung von amalgamirtem Zink in verdünnter Schwefelsäure. — An der Kupferplatte ist die Polarisation jedenfalls auch nur sehr gering. — Auch ändert sich die elektromotorische Kraft kaum, wenn das Element von 10° bis 50° erwärmt wird; wobei indess beide Elektroden gleiche Temperatur haben sollten (bei verschiedener Temperatur tritt eine kleine Aenderung ein s. §. 264). Ferner hat die Verdünnung der Zinkvitriollösung mit Wasser selbst bis zum 20fachen Volum nur einen sehr geringen Einfluss; ebensowenig Einfluss hat es, wenn in die Kupfervitriollösung

eine nicht zu grosse Quantität Zinkvitriollösung hinein diffundirt. — Nur muss die Kupfervitriollösung immer möglichst concentrirt erhalten werden, damit an der Kupferplatte keine Polarisation auftritt, und es darf keine Kupferlösung zu der Zinkplatte diffundiren, da sich sonst Kupfer darauf niederschlägt und sich dadurch die elektromotorische Kraft ändert. Als Kupferplatte sollte man eine galvanoplastisch niedergeschlagene Platte wählen oder ein Kupferblech, welches in einer concentrirten Kupfervitriollösung einige Zeit als negative Elektrode einer Kette von 1 bis 2 Daniell'schen oder Bunsen'schen Elementen einer zweiten, als positive Elektrode dienenden Kupferplatte gegenübergestanden und sich so mit reinem Kupfer überzogen hat. Es wirkt sonst Anfangs das Kupferblech, welches stets Oxyd enthält, etwas stärker elektromotorisch (um $^{1}/_{200}$ nach Raoult[1]).

228 Bei häufigeren Vergleichungen elektromotorischer Kräfte mit der Kraft eines Daniell'schen Elementes dürfte sich folgende Form desselben empfehlen:

Zwei Gläser A und A_1 von etwa 10^{ctm} Durchmesser und 12^{ctm} Höhe sind mit Glasdeckeln bedeckt, die in der Mitte einen Tubulus $b\,b_1$ von etwa 1^{ctm} Durchmesser und bei $c\,c_1$ Tubuli von 3 bis 4^{ctm} Durchmesser haben. In die Tubuli $b\,b_1$ sind Korke eingesetzt, welche Kupferdräthe tragen, an die die amalgamirte Zinkplatte Z und die Kupferplatte K, beide etwa 5^{ctm} breit und 9^{ctm} hoch, angeschraubt oder gelöthet sind. Das Glas A ist mit Lösung von chemisch reinem Zinkvitriol (etwa 1 Theil krystallisirtes Salz auf 1 Theil Wasser), das Glas A_1 mit concentrirter Lösung von chemisch reinem Kupfervitriol gefüllt. In letzterem Glase ruht auf dem etwas erweiterten Rande ein Porcellansieb mit Kupfervitriolkrystallen, um die Lösung immer concentrirt zu erhalten. Durch die Tubuli $c\,c_1$ ist eine ∩förmige Röhre von etwa 2^{ctm} Durchmesser in die beiden Gläser eingesetzt, welche oben einen Tubulus trägt und deren Schenkel unten durch mit schwarzem Siegellack angekittete Platten von porösem Thon geschlossen sind. Die Röhre wird ebenfalls mit der Zinkvitriollösung gefüllt. Nach dem Gebrauch hat man nur das Rohr zu entfernen, aussen mit

Fig. 120.



[1]) Raoult, Ann. de Chem. et Phys. [4] T. II, p. 345 flgd. 1864*.

Wasser abzuspülen und in einem mit einer Glasplatte bedeckten Glase aufzubewahren, die Tubuli c und c_1 aber mit besonderen Glasdeckeln zu schliessen; das Element kann dann sehr lange ohne Erneuerung der Flüssigkeiten gebraucht werden; nur ist die Lösung in dem Verbindungsrohr zuweilen durch neue zu ersetzen [1]). Will man auch die porösen Thonplatten am Ende des ∩förmigen Rohres vermeiden, in denen etwa noch eine sehr schwache Polarisation sich bilden könnte, und scheut man einen grösseren Widerstand im Element nicht, so kann man das Rohr durch ein engeres Ωförmiges Rohr mit unten aufgebogenen Schenkeln ersetzen, welches mit der Zinkvitriollösung gefüllt wird.

229 Um eine empirische (chemische) Einheit der elektromotorischen Kräfte festzustellen, hat man auch zuerst ausser der empirischen Widerstandseinheit eine empirische Einheit der Stromintensität aufgestellt, indem man als einen Strom von der Intensität Eins einen solchen definirte, der in der Zeiteinheit (einer Secunde) ein Aequivalent (9 Milligramm) Wasser in 1 Milligramm Wasserstoff und 8 Milligramm Sauerstoff zerlegt. — Ist dann in der Ohm'schen Formel

$$I = \frac{E}{R}$$

die Intensität I und der Widerstand R in den empirischen Einheiten gemessen, so ist dadurch die elektromotorische Kraft ebenfalls bestimmt. Als Einheit derselben würde dann eine elektromotorische Kraft gelten, die in einem Schliessungskreise vom Widerstand $R = 1$ einen Strom von der Intensität $I = 1$ erzeugte. Das Daniell'sche Element hat eine elektromotorische Kraft, die etwa nur 0,012 dieser letzteren Einheit wäre. (Vergl. Thl. II, Cap. Absolutes Maass.)

Wir wollen im Folgenden stets die elektromotorische Kraft D einer Daniell'schen Kette gleich Eins setzen.

II. Bestimmungsmethoden.

230 Die Vergleichung der elektromotorischen Kraft der Ketten unter einander und mit der angenommenen Einheit ist nur in dem Falle einfach, wenn während der Messung selbst keine neue elektromotorische Kraft entsteht, also bei den sogenannten constanten Säulen, den Thermoelementen u. s. f. In diesen Fällen kann man verschiedene Methoden anwenden, von denen wir die hauptsächlichsten nach einander aufzählen. Bei allen im Folgenden beschriebenen Methoden können die bei Bestimmung der Widerstände erwähnten Fehlerquellen (§. 162) gleichfalls von

---

[1]) Vergl. Raoult, l. c.*.

Einfluss sein und sind deshalb, wie daselbst angegeben ist, möglichst zu beseitigen.

I. Methoden von Fechner[1]). Durchfliessen die durch zwei verschiedene elektromotorische Kräfte erzeugten Ströme zwei Schliessungskreise von gleichem Widerstande, so verhalten sich die Intensitäten der Ströme wie die elektromotorischen Kräfte. — Hat man daher zwei Ketten von gleichem Widerstande, z. B. solche, welche aus zwei gleich grossen Platten von verschiedenen Metallen bestehen, die in gleichem Abstand in derselben Flüssigkeit aufgestellt sind, so verbindet man die Pole der einen und der anderen durch ein Galvanometer, welches vortheilhaft viele Drathwindungen von sehr dünnem Drath besitzt, um den Einfluss etwaiger Ungleichheiten des Widerstandes der Säulen dadurch weniger hervortreten zu lassen. Die Intensitäten der Ströme, welche aus den Ablenkungen der Nadel des Galvanometers oder den Schwingungszahlen derselben berechnet werden (je nachdem die Nadel den Windungen parallel, oder, wie bei Fechner's Versuchen, auf ihnen senkrecht steht), geben dann direct das Verhältniss der elektromotorischen Kräfte. — Dieselbe Methode ist bei Anwendung von Galvanometern mit sehr vielen Windungen von sehr dünnem Drath auch häufig für die Bestimmung der elektromotorischen Kräfte von Elementen mit ungleichem Widerstand anwendbar, wenn der Widerstand der Elemente gegen den des Galvanometers vernachlässigt werden kann.

II. Man schaltet in den Schliessungskreis, der eine Tangentenbussole oder einen anderen Apparat zur Messung der Stromintensität enthält, die zwei zu vergleichenden Elemente erst hinter einander so ein, dass sich ihre Ströme addiren; dann, dass sie einander entgegenwirken. Es seien

die elektromotorischen Kräfte der Elemente . . . . $= E$ und E_1,
ihre Widerstände . . . . $= R$ und R_1,
der Widerstand des sonstigen Schliessungskreises . . $= r$,
die Intensitäten der Ströme bei Gleichstellung und
Entgegenstellung der Elemente . . . . $= I_s$ und I_d,

so ist
$$I_s = \frac{E + E_1}{R + R_1 + r},$$
$$I_d = \frac{E - E_1}{R + R_1 + r},$$
daher
$$E_1 = \frac{I_s - I_d}{I_s + I_d} E.$$

III. Man schaltet die zu vergleichenden Elemente nach einander in einen Schliessungskreis ein, der eine Tangentenbussole und einen Rheo-

[1]) Fechner, Pogg. Ann. Bd. XLV, S. 232. 1838* und Maassbestimmungen S. 60 und 61. 1831*.

thält, und bringt jedesmal durch Einstellung des letzteren die t auf den gleichen Werth. Die elektromotorischen Kräfte der Elerhalten sich dann wie die Summen der in ihren Schliessungskreiandenen Widerstände. Letztere müssen daher bekannt sein, n die elektromotorischen Kräfte mit einander vergleichen will.

231 Ohm'sche Methode [1]). Man schaltet in den Stromkreis eines s einen Messapparat, z. B. eine Tangentenbussole und einen en ein. Man vermindert die Intensität des Stromes durch Ein- zweier bekannter Drathlängen der letzteren auf die Werthe I_1 Es sei

ktromotorische Kraft des Elements . . . . . $= E$,
iderstand des ersten Schliessungskreises . . . $= R$,
iderstände der hinzugekommenen Dräthe . . . $= r_1$ und r_2,

$$I_1 = \frac{E}{R + r_1}, \qquad I_2 = \frac{E}{R + r_2},$$

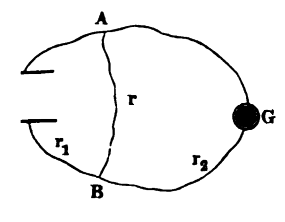
$$E = \frac{I_1 I_2 (r_2 - r_1)}{I_1 - I_2}.$$

l die Werthe I_1, I_2, r_1 und r_2 in den (§. 130) erwähnten Einr Intensität und des Widerstandes gemessen, so ist E der Werth romotorischen Kraft, bezogen auf das jenen Einheiten entspre-rundmaass der elektromotorischen Kraft.

idet man dasselbe Verfahren bei einem zweiten Elemente an, so n auch unmittelbar die elektromotorischen Kräfte beider Eleit einander vergleichen.

232 Eine weniger zweckmässige Methode für die Bestimmung der otorischen Kraft constanter Ketten ist die Derivationsmethode oult [2]). Die zu untersuchende Kette $Z_1 K_1$, Fig. 121, wird durch ein Galvanometer G mit sehr langem und dünnem Drath geschlossen, welches als Sinusbussole dienen kann. Dann wird ein Drath AB als Nebenschliessung angebracht und die Stromintensität I_1 am Galvanometer abgelesen. Darauf wird der Drath AB durch einen Drath von doppeltem ($n$fachem) Widerstand ersetzt und wieder die Intensität I_2 am Galvanometer

Fig. 121.



m, Schweigg. J. Bd. LVIII, S. 416. 1830*. — [2]) Raoult, Ann. de Chim. . [4] T. II, p. 330. 1864*.

bestimmt. Ist die elektromotorische Kraft der Kette gleich E, der Widerstand der Zweige AZ_1K_1B, AB und AGB gleich r_1, r (resp. nr) und r_2, so ist die Intensität

$$I_1 = \frac{Er}{rr_1 + r_1r_2 + r_2r},$$

oder, da r_2 gegen die übrigen Widerstände sehr gross ist,

$$I_1 = E\frac{r}{r_2(r + r_1)}.$$

Ebenso ist

$$I_2 = E\frac{nr}{r_2(nr + r_1)},$$

woraus folgt

$$E = r_2\,\frac{I_1I_2(n - 1)}{nI_1 - I_2}.$$

Wendet man dies Verfahren bei verschiedenen Ketten an, so kann man ihre elektromotorische Kraft direct mit einander vergleichen. Diese Methode ist complicirter wie die Ohm'sche Methode und leidet an denselben Uebelständen. Es bedarf zu derselben, wie zu den früher erwähnten Methoden, stets der Messung verschiedener Stromintensitäten unter Einschaltung bekannter Widerstände in die Schliessung. Man ist also von den Fehlern des strommessenden Apparates, des Galvanometers oder der Tangentenbussole abhängig, die vorher genau graduirt sein müssen.

233 VI. Wheatstone [1]) hat es vorgezogen, da sich Drathlängen viel leichter und genauer mit einander vergleichen lassen, als Stromintensitäten, statt, wie Ohm durch Einschaltung derselben Dräthe die Intensitäten der Ströme der zu vergleichenden Elemente auf verschiedene Werthe zu bringen, umgekehrt durch Einschalten verschieden langer Dräthe die Intensitäten der Ströme gleich zu machen.

Man schaltet hierzu in den Schliessungskreis des zu untersuchenden Elementes eine Tangentenbussole und einen Rheostaten ein. Man stellt letzteren so ein, dass die Intensität des Stromes eine bestimmte I ist, dass z. B. die Nadel der Tangentenbussole auf 45° steht. Durch Verlängern des Rheostatendrathes um die Länge l vermindert man die Intensität auf den Werth i (der z. B. dem Ausschlag 40° der Bussole entspricht).

Ein zweites Normalelement wird in denselben Schliessungskreis an Stelle des ersten Elementes gesetzt, und wiederum durch Stellung des Rheostaten die Intensität des Stromes auf I und sodann durch Hinzufügen der Länge l_1 am Rheostaten auf die Intensität i gebracht. Sind

---

[1]) Wheatstone, Phil. Trans. 1843, T. II, p. 313*; Pogg. Ann. Bd. LXII, S. 518*. Vergl. auch Poggendorff, Pogg. Ann. Bd. LII, S. 526* und Jacobi, ibid. Bd. LVII, S. 89*.

die elektromotorischen Kräfte des untersuchten und des Normalelementes . . . . $= E$ und E_1,
die Widerstände ihrer Schliessungskreise, während ihre Ströme die Intensität I haben . . . . . . $= R$ und R_1,
die Widerstände der hinzugekommenen Rheostatendräthe l und l_1 . . . . $= l$ und l_1,

so ist beim ersten Element beim Normalelement

$$I = \frac{E}{R}, \qquad I = \frac{E_1}{R_1},$$

$$i = \frac{E}{R + l}, \qquad i = \frac{E_1}{R_1 + l_1}.$$

Aus diesen Gleichungen folgt

$$E = E_1 \frac{l}{l_1}.$$

Es verhalten sich also die elektromotorischen Kräfte der zu vergleichenden Elemente wie die Längen der eingeschalteten Rheostatendräthe.

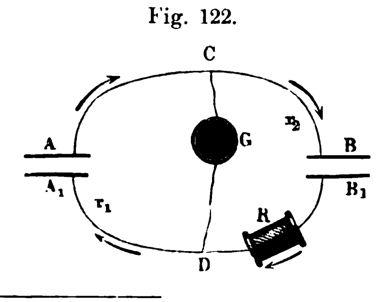
Um die Anwendbarkeit dieser Methode zu prüfen, schaltete z. B. Wheatstone verschieden grosse Elemente von Zinkamalgam, Kupfervitriol, Kupfer in den Stromkreis ein. Er musste stets 30 Windungen seines Rheostatendrathes in denselben einschalten, um die Nadel der Tangentenbussole von 45° auf 40° zurückzuführen.

Als er ferner 1 bis 5 solcher Elemente hinter einander in den Stromkreis einfügte und so die elektromotorische Kraft in demselben Verhältniss sich vermehrte, bedurfte er nach einander 30, 61, 91, 120, 150 Windungen seines Rheostates, um wiederum die Ablenkung der Nadel der Bussole von 45° auf 40° zu reduciren.

VII. Auch die Fig. 122 gezeichnete, zuerst von Poggendorff (s. §. 236) angewandte Drathcombination eignet sich in folgender Anordnung sehr gut zur Bestimmung der elektromotorischen Kräfte constanter Ketten [1]). **234**

Man verbindet die Normalkette $A A_1$ mit der zu untersuchenden $B B_1$ durch die Dräthe $A C B$ und $A_1 D B_1$ in der Art, dass ihre Ströme sich addiren, und verbindet zwei Punkte der Leitung C und D mit einem entfernt stehenden empfindlichen Galvanometer G. In den Zweig $C B B_1 D$ wird ein Rheostat eingeschaltet. Der Widerstand desselben wird so lange abgeändert, bis das Galvanometer keinen Strom mehr anzeigt. Sind dann die Widerstände der

Fig. 122.



[1]) Bosscha, Pogg. Ann. Bd. XCIV, S. 172. 1855*.

Zweige CAA_1D und CBB_1D gleich r_1 und r_2, sind die elektromotorischen Kräfte der Ketten AA_1 und BB_1 gleich E_1 und E_2, so ist nach §. 111

$$E_2 = E_1 \frac{r_2}{r_1}.$$

Fügt man in den Zweig CAA_1D noch einen Drath von bekanntem Widerstand a ein und verlängert den Rheostatendrath um eine Länge b, bis wiederum das Galvanometer keinen Ausschlag der Nadel zeigt, so ist ebenso

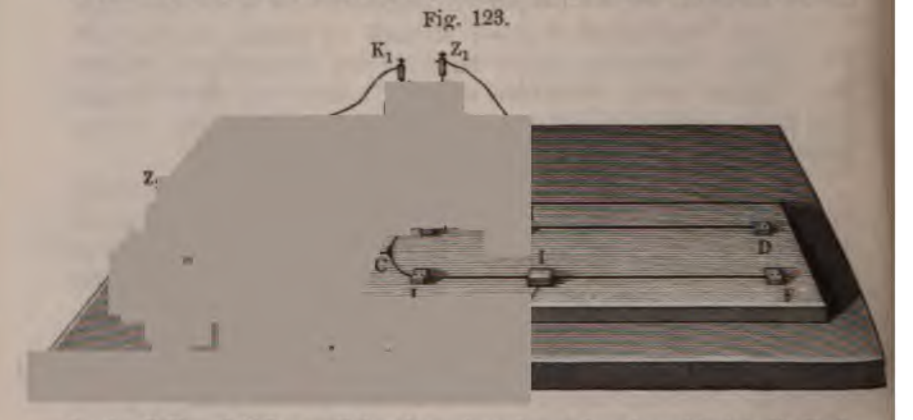
$$E_2 = E_1 \frac{r_2 + b}{r_1 + a}.$$

Aus beiden Gleichungen folgt:

$$E_2 = E_1 \frac{b}{a} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad 1)$$

Zur Einschaltung der Widerstände a und b in die Zweige CAA_1D und CBB_1D spannt Lindig [1]) auf einem schmalen, der Länge nach in Millimeter getheilten Brett Fig. 123 zwei gleich dicke, dünne Platin-

Fig. 123.



dräthe DE und FL parallel neben einander auf und verbindet die Enden E und G mit dem einen Ende C des Brückendrathes. Auf den Dräthen lassen sich zwei unten mit Platinblech belegte, mit Metall beschwerte Holzklötzchen (besser wohl Quecksilberkästchen, wie beim Rheostaten Fig. 83, S. 235) H und I verschieben, deren Metallbelegungen mit den Polen Z_1 und K_2 der zu vergleichenden Ketten verbunden werden. Durch auf einander folgende Einstellung der Klötzchen an verschiedenen Stellen $H_1 H_2$ und $I_1 I_2$ der Dräthe kann man leicht die Ausschläge des in die Brücke eingeschalteten Galvanometers in jedem einzelnen Fall auf Null bringen. Die Längen $H_1 H_2$ und $I_1 I_2$ entsprechen dann den Werthen a und b [2]).

---

[1]) Lindig, Pogg. Ann. Bd. CXXIII, S. 5. 1864*.

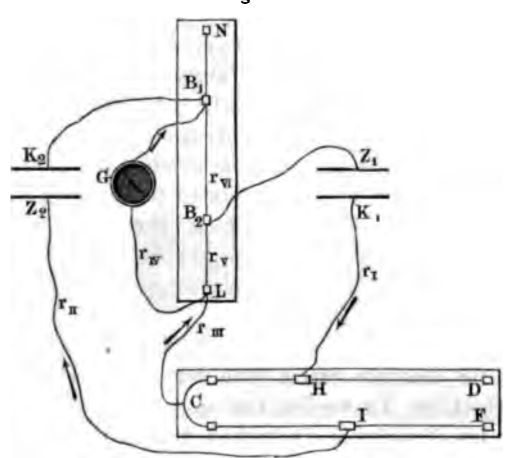
[2]) Eine complicirtere Verbindung wendet Hoorweg (Pogg. Ann. Bd. CXXVII, 40. 1866*.) an, um bei Vergleichung sehr verschiedener elektromotorischer Kräfte

Man hat die vorstehenden Methoden auch zur Bestimmung der elektromotorischen **Kraft von nicht constanten Ketten angewendet, indem**

---

den Lindig'schen Rheostaten nicht zu lang nehmen zu müssen. Er verbindet, wie bei der Lindig-Bosscha'schen Methode, die Pole K_2 und Z_1 der gleichgestellten Ketten mit dem Lindig'schen Rheostat, verzweigt aber den von dem Punkt C desselben ausgehenden Drath, indem er ihn bei L einerseits mit einem dünnen Platindrath LM verbindet, der zwischen den Klemmen L und M auf einem Brett aufgespannt ist, auf dem zwei mit Metallbelegungen versehene Klötzchen B und B_1 schleifen, von denen B mit dem Pole Z_2, B_1 mit dem Pole K_1 der beiden Säulen verbunden ist. Andererseits ist CL bei L durch einen zweiten Drath mit dem Galvanometer G und dieses wiederum mit B_1 in Verbindung. Die Schieber H, J, D, B werden verschoben, bis das Galvanometer G keinen Ausschlag mehr zeigt. Sodann werden die Schieber H und I des Lin-

Fig. 124.



dig'schen Rheostats um zwei Längen a und b verschoben, bis dasselbe Verhältniss **eintritt.** Bezeichnen wir sodann die Widerstände der Drathlängen LB mit r_5 und BB_1 **mit** r_6, die elektromotorischen Kräfte der Säulen $K_1 Z_1$ und $K_2 Z_2$ mit E_1 und E_2, **so ist**

$$E_2 = E \cdot \frac{b}{a} \cdot \frac{r_5}{r_5 + r_6}.$$

Werden noch, wie in der Figur, die Widerstände in den Zweigen $B_1 K_1 Z_1 H C$ mit r_1, $B Z_2 K_2 I C$ mit r_2, CL mit r_3 bezeichnet und die Intensitäten in den verschiedenen Zweigen mit $i_1, i_2 \ldots$, so ist, wenn $i_4 = 0$

In C $i_1 = i_2 + i_3$	Im Kreise	$Z_1 B_2 L C H Z_1$	$E_1 = i_1 r_1 + i_3 r_3 + i_5 r_5$
„ L $i_3 = i_5$	„ „	$Z_1 B_2 B_1 K_2 Z_2 I C H K_1$	$E_1 + E_2 = i_1 r_1 + i_2 r_2 + i_6 r_6$
„ B_2 $i_1 = i_6 + i_5$	„ „	$K_2 B_1 G L C I Z_2$	$E_2 = i_2 r_2 - i_3 r_3$
„ B_1 $i_2 = i_6$	„ „	$B_1 G L B_2 B_1$	$0 = i_6 r_6 - i_5 r_5$,

woraus folgt bei Elimination der Werthe i

$$E_2 = E_1 \frac{r_5 r_2 - r_6 r_3}{r_6 r_1 + r_1 r_5 + r_5 r_6 + r_6 r_3}.$$

Werden nun r_1 und r_2 durch Einstellen der Scheiben H und I um a und b vergrössert, und bleibt $i_4 = 0$, so treten in obige Formel an Stelle von r_1 und r_2 $r_1 + a$ und $r_2 + b_1$. Aus der so erhaltenen vorigen Formel ergiebt sich dann

$$E_2 = E_1 \frac{b}{a} \frac{r_5}{r_5 + r_6},$$

welche letzteren Werthe an dem Rheostaten LN abgelesen werden.

man nach Einschaltung der betreffenden Widerstände die Stromesleitung nur auf einen Moment schloss und aus dem ersten Ausschlag der Magnetnadel der Tangentenbussole die Intensität des Stromes berechnete, oder indem man nur die Zeit der ersten 6 bis 8 Schwingungen der gegen die Windungen des Galvanometers normal gerichteten Nadel bestimmte (Fechner).

Auf diese Weise sollte das Eintreten der Polarisation in der Säule möglichst vermindert werden. Allein es stellt sich schon bei der ersten kurzen Schliessung des Stromkreises eine Polarisation ein, die sich von der elektromotorischen Kraft der Kette subtrahirt, so dass dieses Verfahren äusserst unsicher ist.

235 Zur Bestimmung der elektromotorischen Kraft inconstanter Ketten sind mehrere andere Methoden angewendet worden.

VIII. Die Methode von J. Regnauld [1]) beruht darauf, dass man in den Schliessungskreis der auf ihre elektromotorische Kraft zu untersuchenden Kette zugleich eine Thermosäule so einfügt, dass der durch sie erzeugte Strom gerade den Strom der ersten Säule aufhebt.

Die Thermosäule ist aus 60 einzelnen Thermoelementen von Wismuth- und Kupferstäben, deren entgegengesetzte Löthstellen auf 0° und und 100° C. erhalten werden, zusammengesetzt, und ist so vorgerichtet, dass man bequem eine beliebige Anzahl ihrer Elemente in den Stromkreis einführen kann. Die Thermosäule wird in der Weise aufgestellt, dass der durch sie erzeugte Strom dem der ersten Säule gerade entgegengesetzt gerichtet ist. Es werden nun so viele von den Elementen der Thermosäule in den Stromkreis eingeschaltet, dass die Nadel eines gleichzeitig in demselben befindlichen Galvanometers genau auf Null steht. Dann heben sich die gegeneinander wirkenden elektromotorischen Kräfte gerade auf und es kann keine Polarisation eintreten, da in dem Schliessungskreise überhaupt kein Strom zu Stande kommt. Die elektromotorische Kraft der untersuchten Kette ist so auf die eines Thermoelementes reducirt. — Da die elektromotorische Kraft eines Thermoelementes von Kupfer und Wismuth sehr klein gegen die der Ketten mit Flüssigkeiten ist, schlägt Regnauld als höhere Einheit die elektromotorische Kraft eines Elementes von Zink in Lösung von Zinkvitriol und Cadmium in schwefelsaurem Cadmiumoxyd vor, welches nach Art der Daniell'schen Elemente construirt ist. Die elektromotorische Kraft dieses Elementes soll gerade 55 mal so gross sein, wie die des Thermoelementes.

Diese Methode hat den sehr grossen Uebelstand, dass die verschiedenen, zur Säule verbundenen Thermoelemente niemals eine gleiche elektromotorische Kraft besitzen. Jede Aenderung in der krystallinischen Anordnung der Molecüle des Wismuths übt einen wesentlichen Einfluss auf die letztere aus. — Diese Ungleichheit ergiebt sich auch aus den Be-

---

[1]) J. Regnauld, Ann. de Chim. et de Phys. [3] T. XLIV, p. 453. 1854*.

stimmungen von Wheatstone und Regnauld. Wheatstone fand, dass die elektromotorische Kraft eines Thermoelementes von Wismuth und Kupfer zu der eines Elementes von Zinkamalgam, Kupfervitriollösung, Kupfer sich verhält wie 1 : 94,6; Regnauld dagegen wie 1 : 153.

236 IX. Die besten und sichersten Resultate für die Bestimmung der elektromotorischen Kraft der inconstanten Ketten liefert die folgende, von Poggendorff,[1]) vorgeschlagene und neuerdings mannigfach modificirte Compensations-Methode, welche auf der §. 111 erwähnten Drathcombination beruht.

Man verbindet ein constantes Normalelement, z. B. ein Daniell'sches oder Grove'sches $Z_1 K_1$, Fig. 125 und 126 mit dem zu unter-

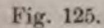


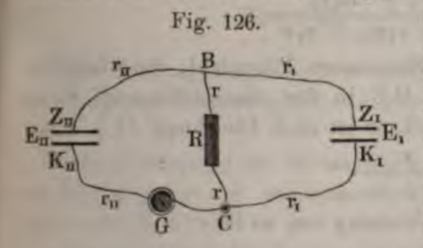
Fig. 125.



suchenden Element $Z_2 K_2$, so dass die durch beide Elemente in dem Verbindungsdrath $Z_1 B Z_2$ entstehenden Ströme in entgegengesetzter Richtung fliessen.

Man verbindet mit dem zweiten Pole K_2 des untersuchten Elementes den Leitungsdrath eines empfindlichen Galvanometers G, dessen anderes Ende in einer Spitze S von amalgamirtem Kupfer endet. Der Pol K_1 der Normalkette ist mit einem Drath K_1 C verbunden, der bei C in ein Quecksilbernäpfchen taucht, in welches man die Spitze S einsenken kann. Ausserdem ist der Quecksilbernapf C durch einen Brückendrath CRB, in den bei R der Rheostat R eingeschaltet ist, mit dem Punkt B des Drathes $Z_2 B Z_1$ verbunden. Man bringt es durch Verstellen des Rheostaten dahin, dass beim momentanen Eintauchen der Spitze S in das Quecksilbernäpfchen C das Galvanometer G keinen Strom angiebt und so „die Kette $K_2 Z_2$ compensirt ist".

Fig. 126.



---

[1]) Poggendorff, Pogg. Ann. Bd. LIV, S. 161. 1841*.

Es sei in Fig. 126:
die elektromotorische Kraft der Elemente $K_1 Z_1$ und $K_2 Z_2 = E_1$ u. E_2,
der Widerstand des Elementes $K_1 Z_1$ und der Drathenden
$K_1 C + Z_1 B$ . . . . $= r_1$,
der Widerstand des Elementes $K_2 Z_2$, der Drathenden
$B Z_2 + K_2 G + G C$ und des Galvanometers G . . $= r_2$,
der Widerstand des Drathes CB und des Rheostaten R . $= r$.

Bewirkt man durch Verstellen des Rheostaten im Zweige CRB, dass im Zweige $CK_2 Z_2 B$ kein Strom vorhanden ist, so ist nach §. 111

$$E_2 = E_1 \frac{r}{r + r_1} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 1)$$

237 Zur Ausführung dieser Methode muss man mithin die Widerstände r und r_1 der Schliessungskreise CRB und des das Element $K_1 Z_1$ enthaltenden Kreises $CK_1 Z_1 B$ nach einer der früheren Methoden bestimmen. Namentlich die letztere Bestimmung ist schwer mit Genauigkeit auszuführen; auch ändert sich bei längerem Gebrauch der Widerstand der constanten Säule und so auch der Widerstand r_1. — Deshalb hat Poggendorff (l. c.) eine Methode angegeben, bei der man diesem Uebelstande entgehen kann.

Fig. 127.

In den Zweig BC wird ausser dem Rheostaten R noch ein strommessender Apparat, eine Tangentenbussole T (Fig. 127), eingefügt. Ist der Widerstand der einzelnen Zweige der Leitung wie oben angegeben, so ist nach §. 111 die Intensität des Stromes I_r im Zweige BC

$$I_r = \frac{E_2 r_1 + E_1 r_2}{r r_1 + r_1 r_2 + r_2 r}.$$

Hat man durch Einstellen des Rheostaten R bewirkt, dass bei Eintauchen des Endes S des Drathes GC in den Quecksilbernapf C im Zweige $BZ_2 K_2 G C$ kein Strom fliesst, so ist nach Gleichung 1) §. 236

$$E_2 = E_1 \frac{r}{r + r_1}.$$

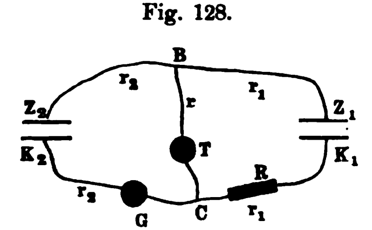
Führt man dies in die letzte Gleichung ein, so ist

$$E_2 = r I_r.$$

Die Intensität I_r wird an der Tangentenbussole T abgelesen. — Man kann auf diese Weise die elektromotorischen Kräfte verschiedener Ketten, welche man nach einander für $K_2 Z_2$ einschaltet, mit einander vergleichen, oder in den Normaleinheiten des §. 130 angeben, wenn I_r und r in denselben gemessen sind. — Eine Aenderung der constanten Kette zwischen der Messung der elektromotorischen Kraft jener verschiedenen Ketten hat auf das Resultat keinen Einfluss.

Schaltet man umgekehrt den Rheostat, statt in den Zweig $B\,T\,C$, in den Zweig $B\,Z_1\,K_1\,C$ ein, der die Normalkette enthält, so kann man ebenfalls leicht durch Verstellen desselben die Intensität des Stromes in dem Zweige $B\,Z_2\,K_2\,G\,C$, in den die zu untersuchende Säule eingeschaltet ist, auf Null bringen [1]). Dann ist bei verschiedenen Ketten direct

Fig. 128.



$$E_2 = I_r.$$

238 X. Ein anderes einfaches Mittel, der Messung des Widerstandes der Zweige $B\,C$ und $B\,Z_1\,K_1\,C$ zu entgehen, hat Bosscha [2]) angegeben:

Nachdem man in der §. 236 beschriebenen Anordnung durch Einstellen des Rheostaten R (Fig. 125) die Intensität des Stromes im Zweige $C\,G\,K_2\,Z_2\,B$, auf Null reducirt hat, schaltet man an einer beliebigen Stelle des Zweiges $C\,K_1\,Z_1\,B$, welcher das Normalelement enthält, einen Drath von bekanntem Widerstand a ein. Hierdurch steigt die Intensität des Stromes im Zweige $C\,K_2\,Z_2\,B$ von Null auf eine merkliche Grösse. Man verändert jetzt durch Einstellen des Rheostaten den Widerstand des Zweiges $C\,R\,B$ um die am Rheostaten abzulesende Grösse b, bis, wie vorher, das Galvanometer G keinen Strom mehr angiebt. Dann ist bei der ersten Einstellung:

$$E_2 = E_1 \frac{r}{r + r_1} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 1)$$

und bei der zweiten:

$$E_2 = E_1 \frac{r + b}{r + b + r_1 + a} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 2)$$

Aus den Gleichungen 1) und 2) folgt unmittelbar

$$E_2 = E_1 \frac{b}{a + b}.$$

Mit einer geringen Abänderung kann man zur Einschaltung der Dräthe a und b leicht den Lindig'schen Rheostaten (§. 234) verwenden.

239 Die Bedingung der Genauigkeit der Poggendorff'schen Methode zur Bestimmung der elektromotorischen Kraft folgt aus den Betrachtungen des §. 111.

Die Intensität des Stromes in dem die compensirte Kette enthaltenden Zweige ist

$$I_2 = \frac{E_1 r - E_2 (r + r_1)}{r r_1 + r_1 r_2 + r_2 r}.$$

[1]) von Waltenhofen, Dingl. Journ. Bd. CLXXII, S. 27. 1864*. — [2]) Bosscha, Pogg. Ann. Bd. XCIV, S. 172. 1845*. Vergl. auch Beetz, Pogg. Ann. Bd. LXXVII, S. 491. 1859*.

Wird nun der Widerstand r des Brückendrathes um dr geändert, so ändert sich I_2 um dI_2. Führen wir die Differentiation aus und setzen dann für den Fall, dass der Strom I_2 auf Null reducirt ist,

$$E_2 = E_1 \frac{r}{r + r_1},$$

so erhalten wir

$$dI_{2(0)} = \frac{E_1 - E_2}{rr_1 + r_1 r_2 + r_2 r} dr.$$

Die Aenderung von I_2 ist um so grösser, d. h. die Methode um so empfindlicher, je grösser $E_1 - E_2$ ist, d. h. je verschiedener die elektromotorische Kraft der Elemente ist. Sind beide gleich, so ist $dI_{2(0)} = 0$; die Methode ist unbrauchbar. Die Empfindlichkeit der Methode ist ferner um so grösser, je grösser die elektromotorische Kraft E_1 der compensirenden Kette und je kleiner die Widerstände r, r_1 und r_2 sind. Die Veränderung dieser drei Widerstände wirkt indess in gleicher Weise auf die Empfindlichkeit ein.

Da bei allen diesen Bestimmungen der elektromotorischen Kraft stets eine Verminderung der elektromotorischen Kraft der compensirenden Kette durch eine Gasabscheidung und Polarisation entstehen kann, so fallen oft die elektromotorischen Kräfte der compensirten Ketten im Vergleich zu der der ersteren zu gross aus. Compensirt man also z. B. eine Daniell'sche Kette durch den Strom einer Grove'schen, oder eine Grove'sche durch den Strom mehrerer Daniell'schen Elemente, so zeigt sich das Verhältniss der elektromotorischen Kräfte der Grove'schen und der der Daniell'schen Kette im letzteren Falle grösser als im ersteren. Dies tritt bei Anwendung Grove'scher Elemente als compensirender Ketten mehr hervor, als bei Anwendung Bunsen'scher Elemente, da die elektromotorische Kraft der mit Gasen (Wasserstoff) beladenen Kohle kleiner ist, als die des ebenso beladenen Platins [1]). Man wird deshalb immer gut thun, schnell hinter einander ein Daniell'sches Normalelement und das zu untersuchende Element durch eine Bunsen'sche Kette zu compensiren. (Vergl. hierzu den S. 358 bis 360 beschriebenen Apparat.)

240 Wird bei der Methode von Poggendorff zur Einstellung des Galvanometers G (Fig. 129) auf Null neben den Aenderungen des Widerstandes r des Zweiges BC auch der Widerstand des Zweiges BZ_1K_1C um eben so viel in entgegengesetztem Sinne geändert, so bleibt in Formel 1) §. 236 stets $r + r_1$ gleich einem constanten Werth K und es ist bei Anwendung verschiedener Ketten E_2 jedesmal ihre elektromotorische Kraft

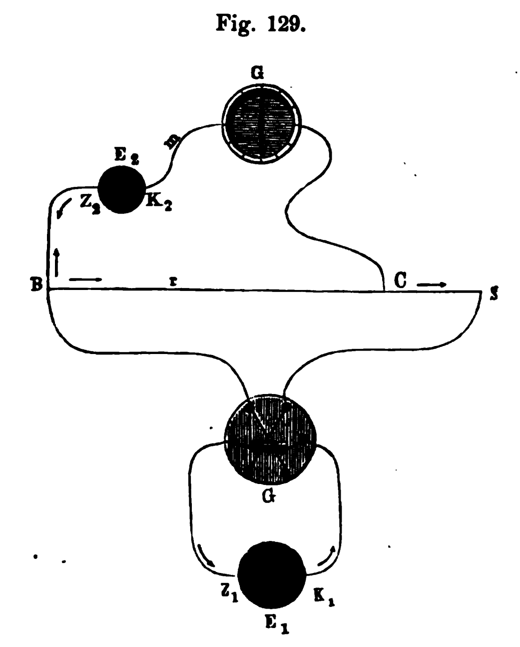
$$E_2 = E_1 \frac{r}{K}.$$

---

[1]) Vergl. von Waltenhofen, Wiener Ber. Bd. XLIX, S. 229. 1864*.

Diese gleichen und entgegengesetzten Aenderungen der Widerstände von BC und BZ_1K_1C lassen sich einfach in der Weise vornehmen, dass man ohne Anwendung eines besonderen Rheostats die Kette Z_1K_1, Fig. 129, durch einen ununterbrochenen Drath Z_1BCSK_1 schliesst, von dem sich bei B der zur anderen Kette Z_2K_2 führende Drath BZ_2 der Leitung abzweigt, und nun den anderen Leitungsdrath K_2C der Kette Z_2K_2 mit seinem Ende C so lange auf dem geraden Theil BS der Leitung verschiebt, bis die Nadel des Galvanometers auf Null steht [1]). Der Werth $r + r_1 = K$ ist dann stets dem unveränderlichen Widerstand des Kreises $Z_1BCSK_1Z_1$ gleich.

Fig. 129.



Selbstverständlich muss bei diesen Bestimmungen die elektromotorische Kraft E_1 der constanten Kette grösser sein, als die der zu messenden E_2. Da ferner r nie grösser gemacht werden kann, als BS, so wird das Verhältniss der Widerstände von BS und $Z_1BCSK_1Z_1$ die obere Grenze der durch die Vorrichtung zu vergleichenden elektromotorischen Kräfte E_2 und E_1 sein. Will man daher Ketten von verhältnissmässig grosser elektromotorischer Kraft E_2 messen, so muss man Z_1K_1 durch eine Säule von recht geringem innerem Widerstand und grosser elektromotorischer Kraft ersetzen, z. B. eine Säule von zwei grossen Bunsen'schen Bechern (von etwa 20 bis 25 Centimeter Höhe), die hintereinander verbunden sind. Auch kann man in jenem Falle bei B in den Drath BS einen Rheostaten einfügen, von dem man je nach Bedarf grössere oder geringere Drathlängen ϱ in den Zweig BS einfügt und dann die Einstellung des Endes C auf Drath BS vornimmt. Die zu

[1]) E. du Bois-Reymond, Abhandl. der Berl. Akad. 1862. S. 707*. — Dieselbe Vorrichtung, welche von E. du Bois-Reymond mit dem Namen Compensator belegt wird, kann mit Fortlassung der Kette Z_2K_2 bei Verstellung des Steges C sehr bequem dazu dienen, beliebige Theile des Stromes der Kette Z_1K_1 in den das Galvanometer enthaltenden Theil der Leitung abzuzweigen.

vergleichenden elektromotorischen Kräfte verhalten sich dann selbstverständlich

$$\frac{E_2}{E} = \frac{r + \varrho}{K + \varrho}\ ^{1)}.$$

Es müssen bei dieser Methode die Werthe E_1 und K bestimmt werden, um hiernach E_2 in Theilen von E_1 auszudrücken. Man könnte zunächst, um K zu bestimmen, den inneren Widerstand der constanten Kette nach einer der §. 180 bis 181 a angegebenen Methoden messen, und dazu den sonst bestimmten Widerstand ihres Schliessungsdrathes $Z_1 B C S K_1$ addiren. Will man dieses umständlichere Verfahren nicht einschlagen, so kann man folgende Methoden anwenden [2]):

1) Man schaltet in den Zweig $B E_1 S$ eine Tangentenbussole ein und liest die Stromintensität an derselben nach Entfernung der zu messenden Kette E_2 ab, einmal, indem man den Zweig $B E_1 S$ in sich durch directe Verbindung der Punkte B und S schliesst, sodann, indem der Drath $B S$ eingeschaltet ist. Statt der Tangentenbussole kann man sich auch der, bei der Compensation zur Einstellung auf Null dienenden Spiegelbussole bedienen, der man dann ein zweites Rollenpaar von wenigen Windungen beifügt, durch welches die zur Bestimmung der Constante K dienenden Ströme geleitet werden. Die Intensitäten seien in beiden Fällen I und I_1. Ist nun der Widerstand des Zweiges $B E_1 S = W$, der des Drathes $B S = R$, so ist, wenn das Verhältniss der Intensitäten gleich m ist

$$\frac{I}{I_1} = m = \frac{K}{W} = \frac{W + R}{W},$$

oder

$$K = \frac{m}{m - 1} R$$

und

$$E_2 = E_1 \frac{m - 1}{m R} r.$$

Der Werth $\frac{r}{R}$ entspricht zugleich dem Verhältniss $\frac{n}{N}$ der an einer Scale abzulesenden Länge $B C$ zu der ebenfalls in (N) Scalentheilen gemessenen Länge $B S$. — Ist mithin der Zahlenwerth $\frac{m - 1}{m N} E_1 = \left(\frac{E_1}{K}\right)$ einmal bestimmt, so kann man direct durch Multiplication mit dem in jedem Falle gefundenen n die elektromotorische Kraft E_2 angeben.

2) Die Graduationsconstante $\left(\frac{E_1}{K}\right)$ kann man auch in der Weise be-

---

[1]) Beetz, Pogg. Ann. Bd. CXLII, S. 573. 1871*. Ber. der Münchener Acad. 1871, 7. Jan.*. — [2]) E. du Bois-Reymond, Reichert's und E. du Bois-Reymond's Archiv, Jahrgang 1867, S. 419 u. flgde.*.

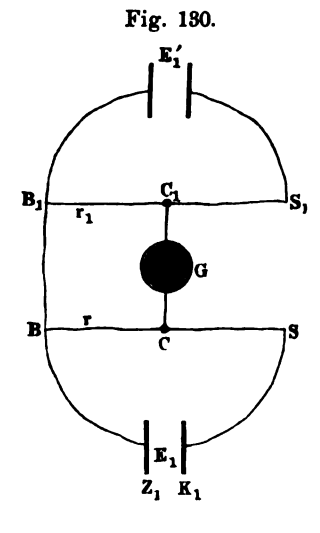
stimmen, dass man zuerst an Stelle der Kette $Z_2 K_2$ eine Kette von bekannter elektromotorischer Kraft, z. B. eine Daniell'sche Kette D, durch Einstellung des Drathes $G C$ auf einen Theilstrich n_d des Drathes $B S$ so compensirt, dass durch sie kein Strom fliesst. Dann ist

$$D = \left(\frac{E_1}{K}\right) n_d,$$

also
$$\left(\frac{E_1}{K}\right) = \frac{D}{n_d}.$$

3) Endlich kann man auch, wenn man zwei Vorrichtungen $B C S E_1$ und $B_1 C_1 S_1 E_1^1$ der beschriebenen Art besitzt, von denen die eine $B C S E_1$ schon auf ihre Graduationsconstante $\left(\frac{E_1}{K}\right)$ untersucht worden ist, diese Vorrichtungen wie in Fig. 130 mit einander verbinden, und in den Verbindungsdrath $C C_1$ ein Galvanometer G einschalten. Aendert man die Contactstellen C und C_1, bis durch G kein Strom fliesst, so muss das Potential in C und C_1 und ebenso in B und B_1 gleich gross sein. Es sei die Zahl der Theilstriche zwischen B und C gleich n, zwischen B_1 und C_1 gleich n_1. Ist dann die Graduationsconstante für die zweite Vorrichtung $\left(\frac{E_1^1}{K_1}\right)$, so ist die

Fig. 130.



Potentialdifferenz in B und C gleich $n\left(\frac{E_1}{K}\right)$, und in B_1 und C_1 gleich $n_1\left(\frac{E_1^1}{K_1}\right)$, also

$$\left(\frac{E_1^1}{K_1}\right) = \frac{n}{n_1}\left(\frac{E_1}{K}\right).$$

Durch Veränderung der elektromotorischen Kraft E_1 der Maasskette und des Widerstandes W kann man leicht der Graduationsconstante einen beliebigen Werth geben. Sie wächst mit wachsendem E_1 und nimmt mit wachsendem W ab. Ausserdem muss man sich überzeugen, dass sich die elektromotorische Kraft E_1 der constanten Kette während der Versuchsreihen nicht ändert. Dies geschieht, indem man sie für sich durch einen Schliessungskreis von so grossem Widerstand schliesst, dass dagegen die Aenderungen ihres inneren Widerstandes verschwinden. Die Ausschläge einer in diese Schliessung eingefügten Spiegelbussole zeigen dann etwaige Aenderungen der elektromotorischen Kraft an und ge-

statten, alle Bestimmungen auf dieselbe elektromotorische Kraft zu reduciren.

240 a. Bei der praktischen Ausführung des Compensationsverfahrens muss man nach einer der angeführten Methoden zu öfteren Malen während einer Beobachtungsreihe die Graduationsconstante bestimmen. Zweckmässig vergleicht man hierbei nach der ad 2) angeführten Methode jedesmal hinter einander eine Normalkette, z. B. eine Daniell'sche Kette von der §. 228 beschriebenen Form, und die zu untersuchende Kette mit der constanten Kette, um sich so von den Veränderungen der elektromotorischen Kraft und der Widerstände in der Schliessung der letzteren unabhängig zu machen und direct die elektromotorische Kraft der zu untersuchenden Kette auf die der Daniell'schen reduciren zu können.

Mittelst des §. 170 beschriebenen Widerstandsmessers, Fig. 131, lassen sich diese Bestimmungen sehr gut vornehmen. Die Feder des Schiebers *D*, Fig. 131 a, des Widerstandsmessers wird hierzu zwischen den Bügel *i* und das Rohr *z* gebracht, so dass sie den Bügel mit dem Platindrath *q i* nach unten gegen den Platindrath *p* drückt. Beim Verschieben des Schiebers hebt man den Stab *h* und dreht ihn, so dass der an demselben befestigte Knopf *s* in den seitlichen Einschnitt des ihn führenden Schlitzes einfasst und den Stab mit Drath in einer erhobenen Stellung erhält [1]).

Darauf werden die Klemmen und Quecksilbernäpfe 3 und 4, sowie 5 und 6 des Apparates direct mit einander verbunden, dagegen die Näpfe und Klemmen 1 und 2 von einander getrennt, dafür aber mit den Klemmen des Apparates, Fig. 132 (a. S. 360), verbunden. Dieser Apparat ist aus einem Stromschliesser *I* und einem Umschalter *II* zusammengesetzt. Der Stromschliesser besteht aus einem Brett von Kautschukhorn, in welchem vier Quecksilbernäpfe $\alpha\,\beta\,\gamma\,\delta$ befestigt sind, die mit den Klemmschrauben $\alpha_1\;\beta_1\;\gamma_1\;\delta_1$ verbunden sind. Zwischen den Quecksilbernäpfen in der Mitte bewegt sich in einem verticalen Metallrohr ein Metallstab, der durch eine Spiralfeder in die Höhe gedrückt wird und oben eine kleine Platte von Kautschukhorn und einen Knopf η zum Niederdrücken trägt. An der Platte sind zwei Bügel ε und ζ von Kupferdrath befestigt, deren nach unten gebogene amalgamirte Enden beim Hinabdrücken des Knopfes η in die Quecksilbernäpfe $\alpha\,\beta$ und $\gamma\,\delta$ eintauchen. Der Bügel ε ist etwas länger als ζ, so dass er etwas früher die Näpfe α und β verbindet, als Bügel ζ die Näpfe γ und δ. Neben diesem Stromschliesser ist auf demselben Brett der Umschalter *II* angebracht. Auf einem Stück Kautschukhorn sind die drei Klemmschrauben ϑ, ι und ν eingeschraubt, von denen ϑ und ι mit zwei Messingfedern ϱ und ϱ_1, ν mit einer verticalen Messingaxe *k* verbunden sind. Um diese Axe dreht

[1]) Die Graduirung des Widerstandsmessers geschieht ganz analog wie die des Apparates §. 240 b. (s. d.).


Fig. 131.

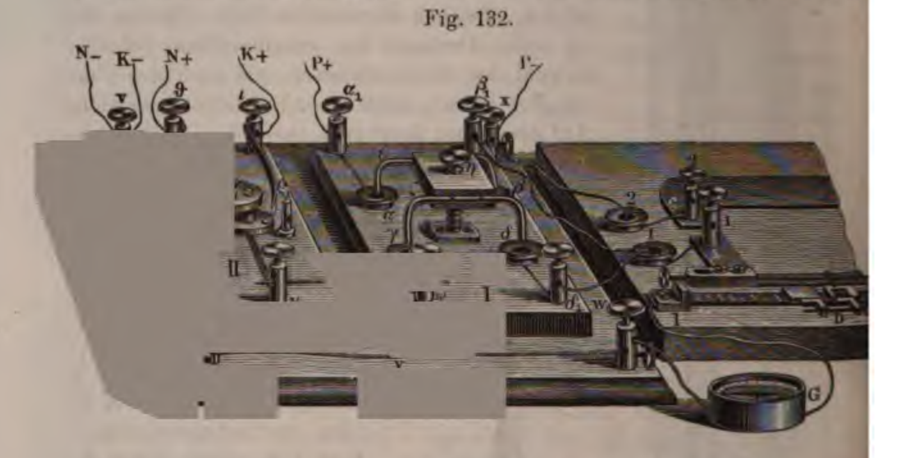
sich eine excentrische Scheibe μ von Messing vermittelst des Griffes λ. Dieselbe drückt je nach der Lage des letzteren gegen die Feder ϱ oder ϱ_1. Seitlich angebrachte Stifte hindern die zu weite Drehung der excentrischen Scheibe. Sowohl der Stromschliesser, als auch der Umschalter können auch besonders benutzt werden. Auf demselben Brett sind ausserdem die Klemmschrauben $v\,w\,x$ befestigt, von denen v und w durch einen Drath y mit einander verbunden sind. Man verbindet nun die Klemmen α_1 und x mit den beiden Polen $P+$ und $P-$ der constanten Säule, die Klemme ϑ mit dem positiven Pol $N+$ der Daniell'schen Normalkette, die Klemme ι mit dem positiven Pol $K+$ der zu untersuchenden Kette, die dazu eingerichtete Klemme v mit den negativen Polen $N-$ und $K-$ dieser beiden Ketten. Ferner werden die beiden Klemmen ν und γ_1 mit einander verbunden. Sodann wird Klemme x mit dem Quecksilbernapf oder der Klemmschraube 2 des Widerstandsmessers, w unter Einfügung eines Galvanometers, am Besten einer Spiegelbussole, mit der Klemmschraube l desselben verbunden. Ferner werden β_1 und δ_1 durch zwei getrennte Dräthe mit dem Quecksilbernapf 1 desselben in Verbindung gesetzt. Man stellt nun den Schieber D des Widerstandsmessers auf irgend eine Stelle ein und lässt den Stab h desselben (Fig. 131 a) mit dem daran befestigten Platindrath q auf den Drath p herab. Legt man jetzt das Messingexcentricum μ gegen die Feder ϱ und drückt den Knopf η momentan herunter, so wird durch Bügel ε der Strom der constanten Kette P durch den Platindrath p des Widerstandsmessers, und gleich darauf der Strom der Normalkette N durch Drath y, Klemme w und Galvanometer G einer-

Fig. 131 a.



seits, und Feder ϱ, Messingscheibe μ, Klemmen ν und γ_1, Bügel ζ und Klemme δ_1 andererseits mit dem aus einem Theil des Platindrathes p des Widerstandsmessers vom Quecksilbernapf 1 bis zum Schieber D und dem

Fig. 132.

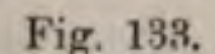


getheilten Messingstab desselben bis zur Klemme l gebildeten Schliessungskreis verbunden. Man wiederholt nach veränderter Einstellung des Schiebers D dieses momentane Herunterdrücken des Stromschliessers so lange, bis das Galvanometer keinen Strom mehr angiebt und notirt die Länge λ_n des Platindraths p von der Klemme 1 bis zum Schieber D. Schlägt man nun die Messingscheibe μ des Umschalters II um, dass sie die Feder ϱ_1 berührt, so ist an Stelle der Normalkette die zu untersuchende Kette getreten. Wiederholt man das beschriebene Verfahren und findet bei der Einstellung des Galvanometers auf Null die Länge λ des Platindrathes p, so verhalten sich die elektromotorischen Kräfte der zu untersuchenden und der Normalkette $E : E_d = \lambda : \lambda_n$. — Zweckmässig stellt man mit der zu untersuchenden Kette schon vor der eigentlichen Messung einige Vorversuche an, füllt sie nach Reinigen der Platten von Neuem und nimmt die Messung vor, um so wiederholte Versuche zu vermeiden, bei denen die Kette von stärkeren Strömen durchflossen ist und sich polarisirt. Ebenso ist es zweckmässig, die Daniell'sche Normalkette vor und nach jedem Versuch einige Zeit in sich zu schliessen, um jede, durch den Strom der constanten Säule in ihr etwa entstandene Polarisation völlig aufzuheben.

240 b. Zu den Bestimmungen nach der Compensationsmethode von E. du Bois-Reymond hat Halske nach den Angaben von E. du Bois-Reymond noch einen besonderen Apparat, Fig. 133, construirt:

Um einen Ring von gehärtetem Kautschuk von 65^{mm} Radius, der eine in 1000 Theile getheilte, um eine Axe drehbare Messingscheibe umgiebt, ist der den Drath p des Rheostaten Fig. 131 ersetzende 1^{mm} dicke Platindrath $Nr' S$ gelegt. Seine Enden sind mit den in der Mitte

der Scheibe aufgestellten Metallklötzchen v, δ verbunden, die durch Stöpsel 1* und 2* mit den Metallklötzen 1 und 2 in Verbindung gebracht werden können. Letztere sind durch Dräthe, welche durch die hohle Axe des Instrumentes geführt sind, mit den an dem Fussgestell des Apparates angebrachten Klemmen I und II verbunden, in welche die Zuleitungsdräthe des, mit der Normalkette in Verbindung stehenden Gyrotrops eingeschraubt werden. Nahe bei N ist der Drath $N r S$ über einen scharfen Platinsteg O gezogen, welcher letztere durch einen isolirten, gleichfalls durch die Axe des Apparates gehenden Drath mit der Klemme III verbunden ist. Eine Klemme IV steht durch eine Metallfeder mit dem Platinröllchen r in Verbindung, welches durch die Feder gegen den Drath NS gegengedrückt wird. Die Klemmen III und IV vermitteln die Verbindung mit dem, die zu untersuchende Kette und das Galvanometer ent-


Fig. 133.



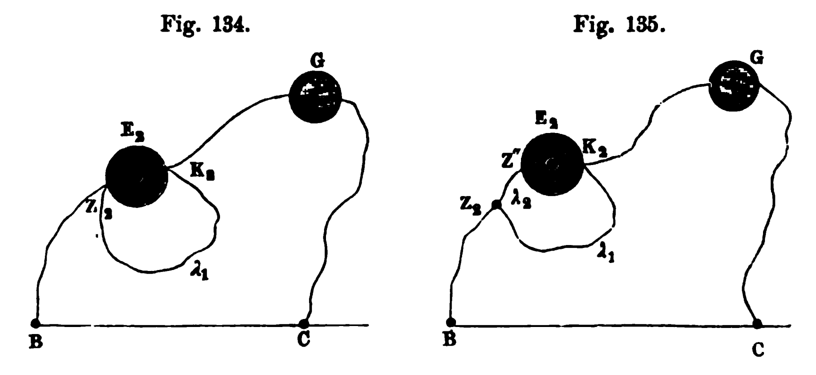
haltenden Zweige. Die Drehung der den Drath NS tragenden Scheibe wird vermittelst einiger unterhalb eingesetzter Metallstäbchen bewirkt und durch einen, über dem Röllchen r befindlichen Zeiger abgelesen. Diese Drehung kann durch die Schraube g gehemmt, und dann durch die Schraube f die feinere Einstellung vorgenommen werden. Man dreht nun die Scheibe so lange, bis das Galvanometer (ein Spiegelgalvanometer) keinen Strom anzeigt. Um den Nullpunkt der Theilung zu bestimmen, von dem aus Länge λ des die elektromotorische Kraft messenden Drathes NS zu nehmen ist, verbindet man die Klemmen III und IV mit einem Galvanometer, ersetzt die Normalkette durch eine stärkere Säule von etwa zwei Grove'schen Elementen, und dreht die Scheibe so lange, bis das Röllchen über den Steg O hinweg gegen N gelangt. So wie dasselbe den gesuchten Nullpunkt überschreitet, muss sich die Stromesrichtung im Gal-

vanometer umkehren. Man kann auf diese Weise den Nullpunkt sehr gut feststellen und ein- für allemal den Zeiger, an welchem die Drehung des Instrumentes abgelesen wird, auf denselben richten.

Zur Prüfung, ob die Widerstände wirklich der Länge Nr des zwischen dem Nullpunkt und dem Röllchen r befindlichen Theiles des Platindrathes NS entsprechen, werden die Klemmen I und II mit einer Kette, die Klemmen III und IV mit einem Galvanometer verbunden, welches einen so grossen Widerstand darbietet, dass gegen denselben der Widerstand Nr und der der Hauptleitung verschwindet. Bei verschiedener Stellung des Röllchens r müssen sich dann die am Galvanometer beobachteten Intensitäten wie die Längen Nr verhalten [1]). Bei allen diesen Versuchen muss man die Widerstände der verschiedenen Zweige so gross nehmen, dass keine bedeutende Erwärmung des Drathes Nr eintritt.

241 Bei der Methode von E. du Bois-Reymond wird, wie bei der ursprünglichen Compensationsmethode von Poggendorff, die elektromotorische Kraft der Kette E_2 gemessen, während sie von keinem Strom durchflossen, also nicht polarisirt ist. Durch eine sehr einfache Abänderung von Paalzow [2]) kann man indess auch sehr leicht ihre elektromotorische Kraft E_2^1 messen, während ein Strom sie durchfliesst, und zugleich ihren inneren Widerstand w bestimmen. Zu dem Ende verbindet man die Pole $Z_2 K_2$ der Kette in der Fig. 129 gezeichneten Combination von E. du Bois-Reymond noch durch einen Drath von bekanntem Widerstand λ_1 (Fig. 134), und verstellt wieder den Steg C, bis das Galvano-

Fig. 134. Fig. 135.



meter G keinen Ausschlag zeigt. Der jetzt eintretende Widerstand von BC sei r^1. Dann fliesst durch die Kette E_2 noch ein Strom, durch den Drath BZ_2 und $E_2 G C$ aber nicht. Es muss also die durch E_2 in B und C gelieferte Spannungsdifferenz, welche zu ihrer ganzen elektromo-

[1]) Ueber die Messung der elektromotorischen Kraft nach dieser Methode vermittelst des für praktische Zwecke sehr compendiösen Universalgalvanometers von W. Siemens vergl. das Capitel Galvanometer im Theil II. — [2]) Paalzow, Pogg. Ann. Bd. CXXXV, S. 326. 1868*.

rischen Kraft E_2^1 im Verhältniss von $\lambda_1 : \lambda_1 + w$ steht, gleich sein der ırch die Kette E_1 in B und C gelieferten Spannungsdifferenz, d. h. es ist

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_1 + w} E_2^1 = \frac{r^1}{K} E_1 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 1)$$

ɔ K wie in §. 240 der Widerstand der constanten Kette $K_1 Z_1$ und des e schliessenden Drathes $B\,C\,S$ ist.

Wird nun noch der Drath $B\,Z_2$ und $Z_2 \lambda_1 K_2$ nicht direct an dem nen Pol der Säule E_2 angebracht, sondern ein Drath $Z_2 Z''$ vom Widerand λ_2 zwischengefügt (Fig. 135), und wieder die Länge $B\,C$ auf ɜn Werth r_2 gebracht, so dass die Nadel im Galvanometer auf Null eht, so ist

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_1 + \lambda_2 + w} E_2^1 = \frac{r_2}{K} E_1 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 2)$$

us den Gleichungen 1 und 2 folgt

$$w = \frac{(\lambda_1 + \lambda_2)\, r_2 - \lambda_1 r^1}{r^1 - r_2}.$$

lacht man $\lambda_1 = \lambda_2$, so ist

$$w = \frac{2 r_2 - r_1}{r^1 - r_2} \lambda_1.$$

lus der Gleichung des §. 240:

$$E_2 = E_1 \frac{r}{K},$$

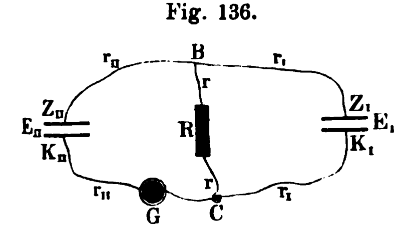
ɔlgt dann auch

$$E_2^1 = \frac{r^1}{r} \frac{\lambda_1 + w}{\lambda_1} E_2.$$

Eine nicht sehr empfehlenswerthe, complicirtere Abänderung der **242** oggendorff'schen Compensationsmethode (§. 237) ist die von Raoult[1]) s neu angegebene Oppositionsmethode:

Er versieht das Galvanometer G (Fig. 136) mit sehr vielen (11 700) 'indungen von sehr dünnem ($0{,}1^{mm}$) und sehr langem (3600^m) übersponnenem Drath, gegen dessen Widerstand der der übrigen Theile der Leitung, sowie der Widerstand der Ketten zu vernachlässigen ist. (Der Widerstand eines gewöhnlichen Daniell'schen Elementes würde etwa nur 2^m jenes Drathes betragen.) Das Galvanometer ist so eingerichtet, dass es zugleich

Fig. 136.



[1]) Raoult, Ann. de Chim. et de Phys. (4) T. II, p. 317, 1864*.

als Sinusbussole zu brauchen ist. Um seine Empfindlichkeit nach Bedarf zu ändern, können die Drathwindungen um einen beliebigen Winkel gegen die Nadel gedreht, oder sich selbst parallel verschoben werden, so dass die Nadel nicht mehr in ihrer Mitte schwebt. Die Tangentenbussole im Zweige BC kann sodann entbehrt werden. Zuerst wird die zu untersuchende Kette Z_2K_2 der Normalkette Z_1K_1 wie in Fig. 186 gegenübergestellt und durch Aenderung des Widerstandes r in der Brücke der Strom im Zweige BZ_2K_2GC auf Null reducirt. Sodann wird die Kette Z_2K_2 durch einen dicken Drath ersetzt, dessen Widerstand gegen den des Galvanometers verschwindet, und an letzterem die Intensität I_2 des Stromes bestimmt.

Bei der ersten Einstellung ergiebt sich nach Gl. I, §. 236 unter Beibehaltung der daselbst gebrauchten Bezeichnungen die elektromotorische Kraft der Kette K_2Z_2:

$$E_2 = E_1 \frac{r}{r + r_1}.$$

Bei der zweiten Einstellung:

$$I_2 = E_1 \frac{r}{rr_1 + r_1r_2 + rr_2},$$

oder, da r_2 sehr gross ist,

$$I_2 = E_1 \frac{r}{(r + r_1)\, r_2},$$

also

$$E_2 = I_2 r_2.$$

Schaltet man also nacheinander verschiedene Ketten Z_2K_2 in den Kreis BZ_2K_2GC ein, so sind ihre elektromotorischen Kräfte direct den Intensitäten I_2 proportional.

Für Messung schwacher elektromotorischer Kräfte bedient sich bei Anwendung der Oppositionsmethode E. Becquerel[1]) als Normalkette der Kette Zink, concentrirte neutrale Lösung von schwefelsaurem Zink, amalgamirtes Zink. Diese Kette ist indess sehr inconstant und veränderlich in ihrer elektromotorischen Kraft; sie schwankt zwischen $^1/_{13}$ (bei schwachem Ansäuern) bis $^1/_{40}$ von der eines Elementes. Amalgamirtes Zink, Zinkvitriol, schwefelsaures Cadmium, Cadmium, steigt erst und sinkt dann; so dass sie oft mit einer wirklich constanten Kette verglichen werden muss. — Ein Vortheil des Gebrauchs dieser Kette ist demnach nicht wohl einzusehen. —

Man hat hier ausser der Einstellung auf Null noch eine Intensitätsmessung vorzunehmen, die immerhin zu grösseren Fehlern Veranlassung geben kann, als die einfache Messung von Drathlängen bei der Methode von E. du Bois-Reymond.

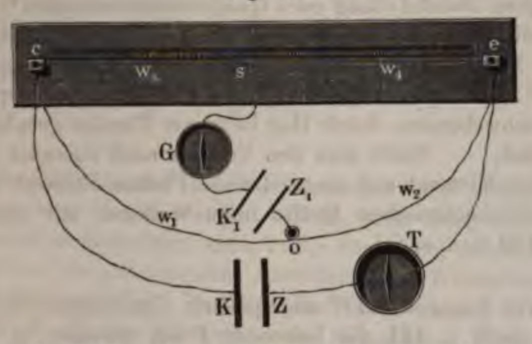
---

[1]) E. Becquerel, Comp. Rend. T. LXX, S. 74. 1870*.

243 Die elektromotorische Kraft einer inconstanten Kette kann auch noch folgendermaassen bestimmt werden:

Man bedient sich der §. 240a (Fig. 131 u. 131a) beschriebenen Einrichtung des Rheostaten ce, Fig. 137, den man mit einer constanten Säule KZ nach Art der Wheatstone'schen Drathcombination verbindet. In den Hauptzweig der Leitung $cKZe$ fügt man noch eine Tangenten-

Fig. 137.



bussole T ein, in die Brücke so, welche schon das Galvanometer G enthält, noch die auf ihre elektromotorische Kraft zu untersuchende inconstante Säule $K_1 Z_1$. Man verstellt den Steg s so lange, bis das Galvanometer G keinen Strom in der Brücke so angiebt, und bestimmt die Intensität I des Hauptstromes an der Tangentenbussole T. — Zweckmässig würde man, um die Polarisation in der inconstanten Säule zu vermeiden, in o einen Quecksilbernapf anbringen, und erst nach jedesmaligem Verstellen des Steges s durch Eintauchen des Endes des Leitungsdrathes der Brücke os in denselben untersuchen, ob in der Brücke kein Strom mehr vorhanden ist.

Sind die Widerstände der Zweige co, oe, cs und se durch w_1, w_2, w_3, w_4 bezeichnet, so ist dann die elektromotorische Kraft E_1 der inconstanten Kette, wie sich nach den Kirchhoff'schen Formeln entwickeln lässt,

$$E_1 = I \frac{w_2 w_3 - w_1 w_4}{w_1 + w_2 + w_3 + w_4}$$

gegeben. Macht man $w_1 = w_2$, so ist

$$E_1 = I \frac{w_1 (w_3 - w_4)}{2 w_1 + w_3 + w_4}.$$

Da hier in der inconstanten Kette selbst kein Strom fliesst, ist in ihr die Polarisation aufgehoben.

Setzt man an Stelle der Kette $K_1 Z_1$ eine Normalkette von der elektromotorischen Kraft E_0 und ist die Stromintensität bei der gleichen Einstellung I_0, nehmen w_3 und w_4 die Werthe w_{03} und w_{04} an, so kann man leicht das Verhältniss von E_1 zu E_0 bestimmen. Man hat hier freilich bei jeder Ablesung sowohl die Messung der Längendifferenz $w_3 - w_4$,

als auch der Intensität I vorzunehmen, so dass hierdurch mehr Fehlerquellen in die Beobachtung eingeführt werden, als bei den vorher angeführten Methoden [1]).

244 Sehr gut und ohne das Auftreten einer Polarisation, die sich bei Anwendung der verschiedenen Compensationsmethoden nie völlig vermeiden lässt, kann man endlich die elektromotorische Kraft mittelst eines Thomson'schen Divided-Ring oder Quadrantelektrometers [2]) bestimmen, indem man die Pole des zu untersuchenden Elementes mit den Halbringen oder Metallquadranten jener Apparate verbindet und direct die Differenz der freien Spannungen zwischen den Polen aus der Ablenkung des darüber schwebenden, durch eine Leydener Flasche geladenen Metallblättchens misst. — Stellt man den Versuch nach einander mit dem zu untersuchenden Element und einem Daniell'schen Element an, so kann man ihre elektromotorischen Kräfte ohne Weiteres mit einander vergleichen (§. 102 u. a. a. O.).

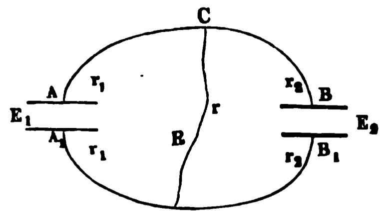
245 In der von Poggendorff angegebenen Combination (Fig. 138) berechnet sich nach §. 111 die Intensität I des Stromes in der Nebenschliessung CB der Ketten $K_1 Z_1$ und $K_2 Z_2$, wenn sie einander entgegengestellt sind, zu:

$$I_a = \frac{E_1 r_2 - E_2 r_1}{r r_1 + r r_2 + r_1 r_2} = \left(\frac{E_1}{r_1} - \frac{E_2}{r_2}\right) \frac{1}{r s},$$

wo $s = \frac{1}{r} + \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}$.

Sind die Ketten einander gleichgestellt, so dass ihre Ströme in BC sich addiren, so ist dann die Intensität daselbst

Fig. 138.



$$I_b = \left(\frac{E_1}{r_1} + \frac{E_2}{r_2}\right) \frac{1}{r s}.$$

Daraus erhält man

$$\frac{\frac{E_1}{r_1}}{\frac{E_2}{r_2}} = \frac{I_b + I_a}{I_b - I_a}.$$

Enthalten die Zweige CK_1Z_1B und CK_2Z_2B ausser den Ketten nur sehr geringe, gegen den Widerstand derselben verschwindende Widerstände, so entsprechen die Werthe $\frac{E_1}{r_1}$ und $\frac{E_2}{r_2}$ der Intensität der Ströme der Ketten, wenn sie nur den ihnen eigenen Widerstand zu überwinden

[1]) Neumann, nach Wild, Züricher Vierteljahresschr. Bd. II, S. 213. 1857*. — [2]) W. Thomson, Rep. Brit. Assoc. 1867, p. 490 u. flgde.*.

ben, also den Maximis ihrer Intensitäten. Man kann dieses Verhältniss f diese Weise leicht bestimmen, falls die Ketten constant sind und ine Polarisationserscheinungen zeigen. — Doch ist dabei zu berücksichgen, dass, wenn man eine constante Kette von starker elektromotorischer raft einer zweiten constanten von schwächerer Kraft in dem angegenen System entgegenstellt, in der letzteren durch den Strom der ersteren ne Polarisation erzeugt werden kann, die ihre elektromotorische Kraft dert. Dies findet bei der Gleichstellung nicht statt [1]).

II. Numerische Angaben über die elektromotorischen Kräfte.

246 Wir verzeichnen jetzt die Bestimmungen der elektromotorischen raft verschiedener Combinationen, welche nach einer der vorher angebenen Methoden ausgeführt sind. Wir fügen bei denjenigen Elemenn, in welchen bei ganz gleicher Anordnung die Widerstände bestimmt urden, die letzteren bei. In allen Tabellen bedeutet *E* die elektrootorische Kraft, *W* den Widerstand des Elementes. Unter der Rubrik = 100 sind die Zahlen verzeichnet, welche man erhält, wenn die ektromotorische Kraft des Daniell'schen Elementes gleich 100 gesetzt t. Diese Reduction ist überall da vorgenommen, wo sich eine Angabe ber die elektromotorische Kraft jenes Elementes vorfand. Da indess as Daniell'sche Element meist mit verschieden verdünnter Schwefeliure, statt mit Zinkvitriollösung gefüllt war, und die Concentration der erdünnten Schwefelsäure in demselben bei den verschiedenen Beobachern nicht gleich war, so kann diese Berechnung nur annähernd zur ergleichung der verschiedenen Beobachtungsreihen gelten. — Nach den ersuchen von J. Regnauld (§. 254) würde indess der dabei begangene ehler in vielen Fällen nicht viel grösser sein als die Beobachtungsfehler.

Bestimmungen von Fechner [2]) nach seinen Methoden III. und II.

	Nach Methode III.	Nach Methode II.
Zink und Zinn in verdünnter Säure	88,5	3,17
Zinn u. Kupfer „ „ „	72,3	2,72
Zink u. Kupfer „ „ „	157,5	5,66

Die verdünnte Säure bestand aus Wasser mit $^1/_{612}$ Schwefelsäure vom pecif. Gewicht 1,096, mit einer so grossen Menge Salzsäure, dass das ink sich unter lebhafter Gasentwickelung löste. — Die drei erhaltenen Werthe sind jedesmal nur unter sich vergleichbar.

---

[1]) Poggendorff, Pogg. Ann. Bd. LV, S. 51. 1842*. — [2]) Fechner, Maassstimmungen S. 60. 1831*.

Bestimmungen von Dellmann[1]).

Dellmann findet mittelst seines Elektrometers die Spannung der Elemente

Kupfer-Zink-Wasser	56
Kupfer-Neusilber-Wasser	50,7
Neusilber-Kupfer-Wasser	5,3

Setzt man blankes Zink und Kupferblech in Wasser, so steigt die elektromotorische Kraft schnell auf das 1,2fache der anfänglichen, sinkt dann wieder auf das 1,06fache. Oxydirte Platten zeigen sogleich die letztere Spannung, die lange (10 Tage) constant bleibt und dann erst langsam sinkt. Eine Zink-Neusilber-Kette ist nicht so constant.

Zusatz von Schwefelsäure oder Kochsalz vermindert die freie Spannung.

Bestimmungen von Poggendorff[2]).

a. Nach der Compensationsmethode.

247 Es wurden jedesmal drei Metallstreifen in einer Flüssigkeit in ein Dreieck gestellt, und je zwei derselben in die Schliessung eingefügt. Die Polarisation ist ausgeschlossen.

Als Einheit der elektromotorischen Kraft ist diejenige angenommen, welche bei einem Gesammtwiderstande von einem Pariser Zoll Neusilberdrath, von dem 100 Zoll bei 1,6 Kilogramm Spannung bei mittlerer Temperatur 4,033 Grm. wiegen, in einer Minute 14,222 Cubikcentimeter Knallgas von 0° C. und 760 Millimeter Quecksilberdruck entwickelt. In derselben bestimmt sich durch eine aus den Versuchen (3) und (28) abgeleitete Berechnung die elektromotorische Kraft der **Daniell**'schen Kette mit verdünnter Schwefelsäure ($^1/_{50}$) zu 18,8, die der **Grove**'schen zu 32,4.

---

[1]) Dellmann, Pollichia Jahresber. 20 u. 21. 1863. Fortschritte der Physik, 1863, S. 391*. — [2]) Poggendorff, Pogg. Ann. Bd. LXX, S. 60. 1845*.

A. Zwei Metalle und eine Flüssigkeit.

I. In verdünnter Schwefelsäure.

Säure vom specif. Gew. 1,838 mit dem 49fachen Gewicht Wasser.

		$D = 100$			$D = 100$
;inn	7,70	40,9	5. Cadmium-Wismuth	16,71	56,8
[upfer . . .	7,79	41,0	Wismuth - Quecksilber	6,81	36,2
[upfer . . .	15,52	82,4	Cadmium - Quecksilber	17,64	93,6
[upfer . . .	15,76	83,7	6. Eisen-Kupfer . . .	7,86	41,7
r-Silber . . .	4,04	21,4	Kupfer-Silber . . .	4,02	21,3
;ilber	19,83	105,3	Eisen-Silber . . .	11,87	63,0
(amalg.) Cad-ı	6,39	33,9	7. Eisen-Antimon .	8,23	43,7
um-Eisen . .	3,60	19,1	Antimon-Quecksilber	6,45	34,2
(amalg.) Eisen	10,12	53,7	Eisen-Quecksilber .	14,65	77,8
(amalg.) Zinn	10,04	53,1	8. Kupfer-Quecksilber	6,70	35,6
\ntimon . .	6,61	35,1	Quecksilber-Platin .	4,36	23,1
(amalg.) An-n	16,89	89,7	Kupfer-Platin . . .	11,37	60,4

II. In verdünnter Salpetersäure.

Säure vom specif. Gew. 1,222 mit dem 9fachen Gewicht Wasser.

		$D = 100$
9. Zink- (amalg.) Kupfer . .	16,61	88,2
Kupfer-Platin	11,60	61,6
Zink- (amalg.) Platin . .	28,18	149,5

III. In verdünnter Salzsäure.

Säure vom specif. Gew. 1,113 mit dem 9fachen Gewicht Wasser.

		$D=100$			$D=100$
10. Zink- (amalg.) Kupfer	14,84	78,8	11. Kupfer-Silber . . .	2,87	15,2
Kupfer-Platin	14,01	74,3	Silber-Platin . . .	11,67	62,0
Zink- (amalg.) Platin	28,96	153,7	Kupfer-Platin . . .	14,53	77,1

IV. Aetzkali im 6fachen Gewicht Wasser gelöst.

		$D=100$			$D=100$
12. Zink-Eisen	18,88	100,3	14. Cadmium-Wismuth	6,73	35,7
Eisen-Silber	3,78	20,1	Wismuth-Palladium	8,18	43,4
Zink-Silber	22,57	119,8	Cadmium-Palladium	14,85	78,8
13. Zink-Antimon . . .	10,20	54,1			
Antimon-Platin . . .	13,36	70,9			
Zink-Platin	23,67	125,7			

V. Kohlensaures Natron. Concentrirte Lösung.

		$D=100$			$D=100$
15. Zink-Eisen	15,68	83,2	16. Zink-Zinn	4,42	23,5
Eisen-Kupfer	11,36	7,2	Zinn-Platin	15,86	84,2
Zink-Kupfer	17,12	90,9	Zink-Platin	20,31	107,8

VI. Chlornatrium. Concentrirte Lösung.

		$D=100$			$D=100$
17. Zink- (amalg.) Eisen	8,97	47,6	18. Zink-Eisen	9,05	48,0
Eisen-Kupfer	4,89	26,0	Eisen-Silber . . .	6,38	33,9
Zink- (amalg.) Kupfer	14,00	74,3	Zink-Silber . . .	15,53	82,4
			19. Zink-Kupfer . . .	12,67	67,2
			Kupfer-Platin . . .	12,69	67,3
			Zink-Platin	25,34	134,6

VII. Bromkalium, gelöst im 6fachen Gewicht Wasser.

		D = 100			D = 100
0. Zink-Kupfer	12,25	65,0	21. Zink-Eisen	5,28	28,0
Kupfer-Platin	8,51	45,2	Eisen-Silber . . .	8,26	43,9
Zink-Platin	20,76	110,2	Zink-Silber	13,68	72,6

VIII. Jodkalium, gelöst im 4fachen Gewicht Wasser.

		D = 100			D = 100
[illegible]. Zink-Eisen	8,42	44,7	24. Zink-Silber	9,95	52,7
Eisen-Platin	8,04	42,7	Silber-Wismuth . .	2,14	11,4
Zink-Platin	16,27	86,4	Zink-Wismuth . .	12,10	64,2
[illegible]. Zink-Zinn	8,27	43,9			
Zinn-Kupfer	0,97	5,1			
Zink-Kupfer	9,39	49,9			

IX. Cyankalium, gelöst im 6fachen Gewicht Wasser.

		D = 100			D = 100
5. Zink-Silber	10,27	54,5	27. Antimon-Wismuth	4,16	22,1
Silber-Eisen	7,91	42,0	Wismuth-Platin . .	5,35	28,4
Zink-Eisen	18,21	96,7	Antimon-Platin . .	9,27	49,2
6. Zink-Kupfer	0,98	5,2			
Kupfer-Wismuth . .	15,41	81,8			
Zink-Wismuth . . .	16,46	87,4			

B. Zwei Metalle und zwei Flüssigkeiten.

		D = 100
8. Eisen in Schwefelsäure (mit 49fachem Gewicht Wasser) und Kupfer in concentrirter Kupfervitriollösung	8,69	46,1
Kupfer in Kupfervitriollösung und Platin in Salpetersäure (specif. Gewicht 1,34)	13,39	71,1
Eisen in Schwefelsäure und Platin in Salpetersäure	22,17	117,7

Addirt man jedesmal die zwei ersten Werthe unter jeder Nummer, z. B. in Nr. 1 die elektromotorischen Kräfte Zk | Sn + Sn | Cu = 7,70 + 7,79 = 15,49, so erhält man sehr nahe den dritten Werth unter derselben Nummer, z. B. Zk | Cu = 15,52. Es bestätigt sich also hier auf das Vollständigste das elektromotorische Gesetz (§. 41).

b. Nach der Ohm'schen Methode [1]).

Die Intensität der Ströme wurde durch die Sinusbussole gemessen. Die Elemente waren alle nach Art des Daniell'schen Elementes angeordnet, so dass die Flüssigkeiten durch einen Cylinder von porösem Thon von einander getrennt waren.

	E	D = 100
Grove'sches Element.		
Zink in Schwefelsäure (1/4), Platin in Salpetersäure (rauch.)	28,76	181,2
„ „ „ (1/4), „ „ „ spec. Gew. 1,33	26,61	167,8
„ „ „ (1/12), „ „ „ „ „ 1,33	25,44	160,3
„ „ „ (1/4), „ „ „ „ „ 1,19	24,73	155,8
„ „ „ (1/12), „ „ „ „ „ 1,19	23,99	151,2
Zink in Zinkvitriol „ „ „ „ „ „ 1,33	24,60	155,0
„ „ Kochsalz „ „ „ „ „ „ 1,33	28,01	176,5
Daniell'sches Element.		
Zink in Schwefelsäure (1/4), Kupfer in conc. Kupfervitriollös.	15,87	100
„ „ „ (1/12), „ „ „ „	14,38	90,6
„ „ „ (1/12), „ „ salpeters. Kupferoxyd	14,71	92,6

Die Widerstände des Grove'schen und Daniell'schen Elementes verhalten sich bei Schwefelsäure (1/4) wie 2 : 5.

c. Nach der Ohm'schen Methode [2]).

	E
Zink in Schwefelsäure (1/10), Platin in Salpetersäure (spec. Gew. 1,33)	24,73
„ „ „ feste Kohle „ „	24,0
„ „ „ (1/5), Platin in rauch. Salpeters. (spec. Gew. 1,4)	26,68
„ „ „ (1/5), Graphit „ „	26,68
„ „ „ (1/5), Gaskohle „ „	26,62

[1]) Poggendorff, Pogg. Ann. Bd. LIII, S. 345. 1841*. — [2]) Poggendorff, Pogg. Ann. Bd. LIV, S. 427. 1841*.

d. Nach der Ohm'schen Methode[1]).

	E	$D = 100$	W
Amalg. Zink in verdünnter Schwefelsäure (1/9), Kohle in Salpetersäure	21,06	153,4	6,30
— — — Platin in Salpetersäure (Grove'sches Element)	21,29	156,2	5,04
— — — Kohle in Chromsäure	21,61	157,4	12,28
— — — Platin „ „	13,42	97,7	8,30
— — — Kupfer „ „	13,20	96,1	6,34
Zink in Kochsalzlösung (1/4), Kupfer in Kupfervitriollösung (Daniell'sches Element) . .	13,63	100	14,72
Zink und Kupfer in Chromsäure	13,84	101,5	5,07

Die Chromsäurelösung war dargestellt, indem 3 Gewichtstheile saures chromsaures Kali, 4 Thle. Schwefelsäurehydrat in 18 Thln. Wasser zu einem Gemenge vom specif. Gewicht 1,20 aufgelöst wurden. Die letzte Combination giebt nicht constante Ströme.

e. Nach der Compensationsmethode.

	a.	$D = 100$	b.	$D = 100$
1. Grove'sche Kette	24,38 [2])	168	31 [3])	168
2. Platin-Salpetersäure, Schmiedeeisen-Kalilauge (1/6) . . .	20,17	139	—	—
3. — — Platin- „ (1/6) . . .	10,69	73,7	—	—
4. — — Zink- „ (1/4) . . .	34,9	241	—	—
5. — Schwefelsäure (1/5), Platin-Kalilauge (1/7)	7,69	53,0	8,73 bis 8,81	47,5
6. — — Schmiedeeisen-Kalilauge (1/7)	17,6	121	21,14	114

Die Zahlen 1/5, 1/6, 1/7 bedeuten überall, dass in der Lösung auf resp. 5, 6, 7 Thle. Wasser 1 Thl. kaustisches Kali oder Schwefelsäurehydrat enthalten ist. Die Werthe unter b. in der letzten Beobachtungs-

---

1) Poggendorff, Pogg. Ann. Bd. LVII, S. 101. 1842*. — 2) Pogg. Ann. Bd. LIV, S. 364. 1841*. — 3) Ibid. Bd. LXXI, S. 132. 1847*.

reihe wurden unter Anwendung einer Kalilauge, die $^1/_4$ Kali, einer Schwefelsäure, die $^1/_8$ concentrirte Säure enthielt, gefunden.

Die Ströme der Combinationen e. 2, 3, 5, 6 nehmen schnell nach der Schliessung, wegen der auftretenden Polarisation, an Intensität ab, so dass die elektromotorische Kraft der Combination 2 bald auf 9,02, die der Combination 6 auf 13,8 sinkt. Die Combination 3 giebt recht constante Ströme und hat eine bemerkenswerth hohe elektromotorische Kraft. Ihrer praktischen Anwendung steht die Bildung von salpetersaurem Kali in dem die Flüssigkeiten trennenden Thongefäss hinderlich im Wege.

f. Bei anderen Versuchen wurde das Verhältniss[1]) der elektromotorischen Kräfte der Daniell'schen und Grove'schen Kette bestimmt. Dasselbe ergab sich

nach der Ohm'schen Methode . . . . . 1 : 1,677 — 1,628
nach der Compensationsmethode . . . . 1 : 1,668 — 1,604.

Beide Methoden gaben also dieselben Resultate.

Jacobi[2]) hat dasselbe Verhältniss bei verschiedenen Versuchen wie 1 : 1,574 — 1,675 gefunden.

Bestimmungen von Wheatstone[3]) nach seiner Methode.

248 Die Amalgame befanden sich in einem Cylinder von porösem Thon, welcher in ein mit Flüssigkeit gefülltes Gefäss gestellt war. In das Amalgam war ein Drath gesenkt, in die Flüssigkeit ein Metallblech, welche beide mit der übrigen Leitung verbunden wurden. So ergab sich (*D* mit verdünnter Schwefelsäure):

---

[1]) Poggendorff, Pog. Ann. Bd. LIV, S. 185. 1841*. — [2]) Jacobi, Pogg. Ann. Bd. L, S. 510. 1840* und Bd. LIV, S. 347. 1841*. — [3]) Wheatstone, Phil. Trans. T. 1843, p. 316*; Pogg. Ann. Bd. LXII, S. 522. 1844*.

				D = 100
1. Kupfer . . .	schwefels. Kupferoxyd .	Zinkamalgam . .	30	100
2. Kupfer . . .	salpeters. Kupferoxyd .	„ . .	29	96,7
3. Kupfer . . .	verdünnte Schwefelsäure	„ . .	20	66,7
4. Platin	Platinchlorid	„ . .	40	133,3
5. Platin	verdünnte Schwefelsäure	„ . .	27	90
6. Zink	schwefels. Zinkoxyd . .	Kaliumamalgam .	29	96,7
7. Kupfer . . .	schwefels. Kupferoxyd .	„	59	196,7
8. Platin	Platinchlorid	„	69	230
9. Bleisuperoxyd	verdünnte Schwefelsäure	Zinkamalgam . .	68	226,7
10. Bleisuperoxyd	„	Kaliumamalgam .	98	326,7
11. Mangansuperoxyd . . .	„	Zinkamalgam . .	54	180,0
12. Mangansuperoxyd . . .	„	Kaliumamalgam .	84	280,0

Die Amalgame können sehr veränderliche Quantitäten Zink oder Kalium enthalten, ohne dass sich die elektromotorische Kraft ändert. Das Kaliumamalgam enthielt höchstens 2 % Kalium. Die Superoxyde waren auf Platinblechen niedergeschlagen, welche als negative Elektroden in Lösungen von essigsaurem Bleioxyd oder Manganchlorür gedient hatten. Bei der Berechnung auf die elektromotorische Kraft der Daniell'schen Säule = 100 ist nach den unter §. 254 erwähnten Versuchen von J. Regnauld die elektromotorische Kraft der Combination 1 der der Daniell'schen Kette gleich gesetzt.

Bestimmungen von Joule[1]).

249 Die Elemente wurden durch ein Galvanometer mit langem Drath geschlossen und ihr Widerstand gegen den des letzteren vernachlässigt. Die elektromotorische Kraft der Elemente wurde durch die Ablenkung der Nadel des Galvanometers gemessen. Nähere Details der Versuche, die den Grad der Genauigkeit der Resultate erkennen liessen, sind nicht angegeben. Bei einzelnen Combinationen, z. B. wo platinirtes Silber in verdünnter Schwefelsäure dem amalgamirten Zink und Eisen in verschiedenen Lösungen gegenübergestellt wird, tritt auch eine Polarisation ein. Die elektromotorische Kraft des Daniell'schen Elementes (mit verdünnter Schwefelsäure) ist = 100 angenommen.

[1]) Joule, Phil. Mag. T. XXIV, p. 113. 1844*.

Kupfer in Kupfervitriol und

	in Kalilösung	in Kochsalzlösung	in Glaubersalzlösung	in verdünnter Schwefelsäure
Amalg. Zink	138	106	104	100
Eisen	66	55	59	49
Kupfer	33	28	8	4
Kupfer in doppelt-chromsaurem Kali mit Schwefelsäure.				
Amalg. Zink	—	—	—	116
Kupfer in doppelt-chromsaurem Kali.				
Amalg. Zink	—	—	—	79
Platin in Salpetersäure.				
Kaliumamalgam	302	—	—	—
Amalg. Zink	234	198	187	187
Eisen	169	146	147	140
Kupfer	120	116	92	91
Silber	66	95	78	53
Platin	31	55	17	37
Platin in Bleisuperoxyd mit Schwefelsäure.				
Amalg. Zink	277	—	—	—
Eisen	177	—	—	—
Platin in Mangansuperoxyd mit Schwefelsäure oder Salzsäure.				
Amalg. Zink	237	—	—	—
Platin in doppelt-chromsaurem Kali mit Schwefelsäure.				
Amalg. Zink	207	—	—	161
Platin in doppelt-chromsaurem Kali.				
Amalg. Zink	161	—	—	102
Platinirtes Silber in verdünnter Schwefelsäure.				
Amalg. Zink	98	68	—	65
Eisen	—	—	—	17

Eisen in Salpetersäure, amalg. Zink in Kalilösung 220.
Coaks " " " 225.
Gold " " " 234.

Joule folgert aus diesen Versuchen, dass, welches auch das negative Metall sei, stets die Differenz der elektromotorischen Kräfte bei Zusammenstellung desselben mit zwei positiven Metallen in denselben Lösungen dieselbe bleibe. Dasselbe würde umgekehrt von dem negativen Metall gelten, wenn das positive Metall sich ändert[1]). Es folgt dies übrigens unmittelbar daraus, dass die elektromotorische Kraft stets die Summe der elektrischen Erregungen der einzelnen zu einer Säule combinirten Metalle und Flüssigkeiten ist.

Bestimmungen von Svanberg[2]) für die Daniell'sche Kette nach Wheatstone's Methode. 250

Zink nicht amalgamirt in	Kupfer in	*E*
Nicht ganz gesättigter Lösung von Zinkvitriol	Concentrirter, oder auch sehr verd. Lösung von Kupfervitriol	15,58 — 15,74
Ziemlich concentrirter Lösung von Zinkvitriol	Concentrirter Lösung von Kupfervitriol	15,60
Derselben mit gleichem Volum Wasser	„	15,75
Derselben verdünnter	„	15,85
Derselben sehr verdünnt	„	16,15
In concentrirter Lösung von schwefelsaurem Kali	„	16,57
In verdünnter Lösung	„	16,44
In sehr verdünnter Lösung	„	16,20

Amalgamirtes Zink in	Kupfer in	
Lösung von Zinkvitriol (verdünnt)	Kupfervitriol	15,96
Wasser mit Spur von Schwefelsäure	„	16,05
„ „ mehr Schwefelsäure	„	16,73

Es nimmt also die elektromotorische Kraft mit Verdünnung der Zinkvitriollösung und verdünnten Schwefelsäure ein wenig zu, mit Verdünnung der Lösung vom schwefelsauren Kali ein wenig ab.

[1]) Beetz, Repert. Bd. VIII, S. 340. 1849*. — [2]) Svanberg, Pogg. Ann. Bd. LXXIII, S. 290. 1848*.

251 Bestimmungen von Buff[1].

A. Die elektromotorischen Kräfte ergaben sich:					$D = 100$
1. Zink	Verdünnte Schwefelsäure (specif. Gew. 1,21)	Kupfervitriol	Kupfer	4,207	100
2. Zink	Verdünnte Schwefelsäure	Rauchende Salpetersäure	Kupfer	4,324	103
3. Zink	Zinkvitriol	Zinkvitriol	Kupfer	4,37	104
4. Zink	Verdünnte Schwefelsäure	Zinkvitriol	Zink	0,17 — 0,32	4 — 8
5. Zink	Verdünnte Schwefelsäure	Salpetersäure (spec. Gew. 1,38)	Kohle	7,134	170
6. Zink	Verdünnte Schwefelsäure	Rauchende Salpetersäure	Kohle	7,856	187
7. Zink	Verdünnte Schwefelsäure	Rauchende Salpetersäure	Platin	7,375	175
8. Kupfer	Verdünnte Schwefelsäure	Rauchende Salpetersäure	Platin	2,995	71,2
9. Kohlencylinder	Aetzkali	Rauchende Salpetersäure	Kohle	3,59	85,4

[1]) Buff, Pogg. Ann. Bd. LXXIII, S. 497. 1848*.

Die Werthe ad 1, 2, 5, 6, 7, 8 wurden unter Einschaltung einer ıngentenbussole und verschiedener Drathlängen durch einen Rheostat in n Schliessungskreis der betreffenden Combinationen nach der Ohm'-hen Methode bestimmt. Als Einheit dss Widerstandes ist eine Rheo-ıtenwindung, d. h. eine Länge Neusilberdrath von $0,75^m$ Länge und 5^{mm} Durchmesser gewählt. Der Neusilberdrath leitet 12,4014 mal hlechter als Silber. Der Ablenkung der Nadel der Tangentenbussole n 45°, also der Einheit der Stromintensität ($tg\ 45^0 = 1$) entspricht ıe Entwickelung von 21,08 CC. Wasserstoffgas in der Minute durch nselben Strom. Beim Versuch 3 und 4 wurde in den Stromkreis zweier ›hlenzinkelemente die betreffende Combination so eingeschaltet, dass s positive Elektrode die Kupferplatte oder amalgamirte Zinkplatte, als ›gative die amalgamirte Zinkplatte diente. Es löste sich durch den rom die erstere auf, und Zink setzte sich an der Zinkplatte ab, so dass ine Abscheidung elektromotorisch wirkender Gase eintrat. Beim Ver-ıch 9 wurde ein Glas mit Kalilauge gefüllt, dahinein ein mit rauchen-›r Salpetersäure gefüllter Thoncylinder gesetzt, und sodann ein mit dem ›sitiven Pol der Säule verbundener Kohlencylinder in die Kalilauge, ein it dem negativen verbundener in die Salpetersäure gestellt. Das durch ie chemische Wirkung des Stromes an der positiven Kohle abgeschiedene ıuerstoffgas wird zur Bildung von kohlensaurem Kali, das an der nega-ven abgeschiedene Wasserstoffgas zur Bildung von Untersalpetersäure erwendet, und es soll nach Buff keine Polarisation stattfinden. In bei-en Versuchen 3 und 9 wurde nach Einschaltung der Gefässe die elek-omotorische Kraft nach der Ohm'schen Methode bestimmt und dann e elektromotorische Kraft der Kohlenzinkelemente subtrahirt.

Subtrahirt man den Werth von Versuch 8 von dem in Versuch 7, so hält man 4,38, also nahezu den Werth des Versuches 2.

Die Annahme von Buff, dass, weil die in den Versuchen 1, 2, 3 ver-endeten Ketten nahe gleiche elektromotorische Kräfte ergeben, in ihnen e Erregung nur vom Metallcontact herrühre, ist nicht unbedingt ›thig. Denn nimmt man nach Kohlrausch[1]) die elektromotorische Kraft r geschlossenen Daniell'schen Kette = 4,207, so unterscheidet sich B. die Kraft der Kette 3 von derselben nur durch die Differenz:

$$\mathrm{Cu} \mid \mathrm{CuSO_4} - \mathrm{Cu} \mid \mathrm{Zk\,SO_4} = 0{,}782 - 0{,}469 = 0{,}313.$$

Diese Werthe berechnen sich aus den §. 68 Tabelle I. gegebenen hlen. Es folgt dann die elektromotorische Kraft der Combination 3 4,520, was auch nicht allzusehr von der Beobachtung abweicht. Ueber ɜ directe elektromotorische Erregung von Kupfer durch rauchende Sal-tersäure ist leider noch kein Versuch angestellt.

Die fernere Annahme von Buff, dass im Versuch 4 die Differenz r auf einer Ungleichheit der Zinkplatten beruhe, von denen die mit m negativen Pol verbundene sich durch den elektrolytischen Process

[1]) Kohlrausch, Pogg. Ann. Bd. LXXIX, S. 195. 1850*.

stets mit reinem metallischem Zink überzieht, ist ebenfalls nach **Kohlrausch** nicht nöthig. Nach den obigen Angaben ist die elektromotorische Kraft:

$$\left.\begin{array}{l} Zk \mid ZkSO_4 = 2,815 \\ Zk \mid HSO_4 = 2,502 \end{array}\right\} \text{also } Zk \mid ZkSO_4 - Zk \mid HSO_4 = 0,313,$$

also nahe dieselbe Zahl (0,17 bis 0,32), wie sie **Buff** gefunden.

B. Die Elemente wurden in einen Stromkreis eingeschaltet, der eine Tangentenbussole mit sehr langem Drath enthielt. Die elektromotorischen Kräfte entsprachen demnach den an der Tangentenbussole gemessenen Intensitäten direct.

			$D = 100$
I. [1]) Platin in Salpetersäure . . .	Zink in verdünnter Schwefelsäure . . .	1	178,7
Bunsen'sche Kohle in Salpetersäure	„	0,996	178
Strahliger Braunstein in Salpetersäure	„	1,086	196
Eisenglanz in Salpetersäure	„	0,624	112,7
Eisendrath, vor dem Löthrohr mit einer Oxydschicht bedeckt	„	0,981	177,1
Eisendrath, durch eine Weingeistflamme gezogen . . .	„	0,962	173,7
Passiver Eisendrath	„	0,960	173,4
Gusseisen	„	0,983	177,5
Kohle in Chromsäure *) . . .	„	1,092	197,2

*) 100 Thle. Wasser, 12 Thle. zweifach chromsaures Kali, 25 Thle. Schwefelsäurehydrat.

		$D = 100$
II. [2]) Bunsen'sches Element	1,8167	178
Daniell'sches „	1,0201 — 1,0316	100
Bunsen'sches Element mit Eisenchlorid und wenig Salzsäure an der Kohle und Schwefelsäure am Zink	1,3537	132,8
Bunsen'sches Element mit viel Säure . .	1,3250	130
„ „ mit wenig Säure und Kochsalzlösung am Zink	1,3958	137

[1]) Buff, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CI, S. 13. 1857*. — [2]) Buff, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCII, S. 117. 1854*.

			$D = 100$
III.[1]) Bunsen'sches Element	. . . .	1	178
Aluminium, Salpetersäure	Verdünnte Schwefelsäure „ Aluminium .	0,63	112
Eisen, Salpetersäure	„ Eisen . . .	0,56	99,7
Aluminium, „	„ Zink	0,7 — 0,85	138
Kohle, „	„ Aluminium .	0,765	136

		$D = 100$
IV.[2]) 1. Grove'sche Kette	1	175,9
2. Bunsen'sche „	0,9856	173,4
3. Dieselbe mit Gusseisen statt Kohle	0,9663	170,0
4. Dieselbe mit Kohle in Chromsäurelösung . . .	1,0231 *)	179,6
5. Daniell'sche Kette (amalgamirtes Zink in verdünnter Schwefelsäure)	0,5685	100
6. Meidinger'sche Kette (Zink nicht amalgamirt)	0,5392	94,8
7. Zink in Salzwasser, Platin in 5fach-Schwefelkal.	0,2674	47,0
8. „ „ „ Kupfer „	0,2403	42,3
9. „ „ „ Zink „	0,2363 **)	41,6
10. Zink und Kupfer in Salzwasser	0,4244	74,6
11. „ „ „ „ „ mit Schwefel . .	0,4053 †)	71,3

*) Die Chromsäurelösung wie oben. — **) Die Lösungen waren durch Blasen von einander getrennt. Der Strom ging vom Zink durch die Lösung zum anderen Metall und war recht constant. Auf dem Kupfer und Zink bildet sich Schwefelmetall. — †) Bei den Bestimmungen 10 und 11 ist die Polarisation nicht ausgeschlossen. Bei 11 bildet sich auf dem Kupfer Schwefelkupfer.

Bestimmungen von Lenz und Saweljew[3]).

Die elektromotorische Kraft einer Säule von mehreren Daniell'schen Elementen wurde nach der Wheatstone'schen Methode gemessen, indem die Nadel einer in den Stromkreis eingefügten Tangentenbussole durch Einschaltung von Rheostatenwindungen von dem Ausschlag 20° auf den Ausschlag 10° reducirt wurde. 252

[1]) Buff, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CII, S. 265. 1857*. — [2]) Buff, Ann. d. Chem. u. Pharm. Suppl. Bd. IV, S. 264. 1865—66*. — [3]) Lenz und Saweljew, Bullet. de St. Petersbourg T. V, p. 1. 1844*; Pogg. Ann. Bd. LXVII, S. 497. 1846*.

Dieselbe Bestimmung geschah, als gleichzeitig in den Stromkreis ein zweites Element, die „Flüssigkeitszelle", von genau bekannten Dimensionen eingefügt war. Dasselbe bestand aus zwei durch einen porösen Thoncylinder getrennten Flüssigkeiten, in welche Metallplatten gesenkt waren.

Man erhält hierdurch eine Vergleichung der elektromotorischen Kraft des Daniell'schen Elementes mit der elektromotorischen Kraft in der Flüssigkeitszelle plus der elektromotorischen Kraft, welche durch die Abscheidung der Gase auf den Elektroden der Flüssigkeitszelle in derselben erzeugt wird und sich von ihrer ursprünglichen Kraft subtrahirt, also der Polarisation.

Zuerst wurden beide Abtheilungen der Flüssigkeitszelle mit derselben Flüssigkeit gefüllt, und zwei gleiche Platten in dieselben hineingesenkt. Es schied sich dann je nach der Natur der Flüssigkeit und der Metallplatten auf einer oder beiden Gas durch die chemische Wirkung des Stromes ab, und die dadurch entstehende elektromotorische Kraft der Polarisation konnte bestimmt werden.

Die Flüssigkeitszelle enthielt nach einander:

1) Platinplatten in Salpetersäure (rohe, salzsäurehaltige). Nur Sauerstoff wird auf der positiven Elektrode abgeschieden, der Wasserstoff auf der negativen Elektrode wird oxydirt.

2) Platinplatten in verdünnter Schwefelsäure (rohe, käufliche, also bleihaltige, 6 Gewichtstheile in 100 Theilen Wasser). Sowohl Wasserstoff als auch Sauerstoff wird auf den Elektroden abgeschieden.

3 bis 6) Amalgamirte Zinkplatten, Kupferplatten, Zinnplatten oder Eisenplatten in verdünnter Schwefelsäure. — In allen diesen Fällen erscheint nur der Wasserstoff an der negativen Elektrode, der Sauerstoff wird zur Oxydation der positiven Elektrode verwendet.

7) Graphitplatten in Salpetersäure. Nur der Sauerstoff erscheint.

Aus diesen Versuchen ergaben sich die elektromotorischen Kräfte der Polarisation von Platin durch Sauerstoff (1) und Wasserstoff (2), Zink, Kupfer, Zinn, Eisen durch Wasserstoff (3—6), Graphit durch Sauerstoff (7).

Wurde nun eine beliebige Combination von zwei Flüssigkeiten mit zwei Metallen in der Flüssigkeitszelle in den Stromkreis der Daniell'schen Säule eingeschaltet, so konnte man von der beobachteten elektromotorischen Kraft derselben stets die etwa auftretende Polarisation subtrahiren. — Wurde, z. B. ein Grove'sches Element, Platin in Salpetersäure, Zink in verdünnter Schwefelsäure so in den Stromkreis gestellt, dass sich Sauerstoff am Platin, Wasserstoff am Zink abschied (wobei der Strom der aus Daniell'schen Elementen zusammengesetzten Säule den jenes Elementes überwiegen musste), so subtrahirte sich von der elektromotorischen Kraft desselben die aus (1) und (3) zu bestimmende Polarisation des Platins durch Sauerstoff und des Zinks durch Wasserstoff.

So wurden nicht weniger als 77 verschiedene Combinationen unter-

sucht. — Von den directen Resultaten erwähnen wir beispielsweise folgende. Man erhielt die elektromotorische Kraft:

		E
1. Zink in Schwefelsäure,	Platin in Salpetersäure	— 4,29
2. „ „ „	Kupfer in Kupfervitriol	— 2,17
3. Platin in Salpetersäure,	Kupfer in Kupfervitriol	2,01—1,95
4. Eisen in Schwefelsäure,	Platin in Salpetersäure	— 3,01
5. „ „ „	Kupfer in Kupfervitriol	— 0,89
6. Platin in Salpetersäure,	Kupfer in Kupfervitriol	2,01—1,95

Subtrahirt man hier den Werth 1 von 2, so erhält man 3; ebenso bei Subtraction von 4 von 5 den Werth 6.

Das elektromotorische Gesetz ist also auch bei diesen Combinationen von zwei Metallen und zwei Flüssigkeiten erwiesen (wobei freilich die elektromotorische Erregung der Flüssigkeiten gegen einander verschwindend klein wäre gegen die übrigen elektromotorischen Kräfte in den Elementen (vgl. §. 68).

Durch Zusammenstellung der verschiedenen Beobachtungen ergaben sich so folgende elektromotorische Kräfte:

		$D = 100$
Platin in Salpetersäure und Platin in Chlorwasserstoffsäure	— 0,26	— 12
„ Dasselbe in Schwefelsäure	— 0,02	— 0,9
„ Graphit in Salpetersäure	0,01	0,4
„ Gold in Salpetersäure	0,06	2,8
„ Gold in Schwefelsäure	0,25	11,5
„ Quecksilber in Schwefelsäure	0,70	33,1
„ Quecksilber in salpeters. Quecksilberoxydul	0,79	36,4
„ Platin in Kalilauge	1,20	55,3
„ Kupfer in Schwefelsäure	1,39	64,0
„ Schwach oxydirtes Kupfer in Schwefelsäure	1,75	80,6
„ Kupfer in Kupfervitriol	2,00	92
„ Gold in Kalilösung	2,31	106
„ Zinn in Salzsäure	2,38	110
„ Eisen in Salzsäure	2,75	127
„ Graphit in Kalilauge	2,84	131
„ Eisen in Schwefelsäure	2,92	134
„ Zinn in Schwefelsäure	2,95	136
„ Kupfer in Kalilösung	3,10	143
„ Zinn in Kalilösung	3,94	182
„ Zink in verdünnter Salpetersäure	4,05	187
„ Zink in verdünnter Salzsäure	4,07	188
„ Zink in Schwefelsäure	4,17	192
„ Eisen in Kalilösung	4,65	214
„ Zink in Kalilösung	5,48	253

Durch Subtraction der elektromotorischen Kräfte zweier Combinationen kann man stets sehr nahe die elektromotorische Kraft der beiden mit dem Platin in Salpetersäure zusammengestellten Metalle in ihren Lösungen unter einander erhalten (s. oben S. 383).

Für die elektromotorische Kraft der Polarisation wurden folgende mittleren Werthe erhalten:

Platin mit Sauerstoff	2,49
Platin mit Chlor	0,00
Graphit mit Sauerstoff	1,33
Gold „ „	2,71
Platin mit Wasserstoff	3,67
Zink „ „	0,90
Kupfer „ „	2,30
Zinn „ „	1,55
Eisen „ „	0,48
Quecksilber mit Wasserstoff	4,37
Kupfer mit Sauerstoff	0,69

Leider sind die verwendeten Flüssigkeiten nicht rein gewesen, so dass die Resultate dieser mühevollen Untersuchung nur einen relativen Werth haben. Namentlich sind die Werthe für die elektromotorische Kraft der Polarisation nicht richtig. Es ist z. B. die Polarisation von Platin durch Chlor durchaus nicht Null, wie wir dies auch schon durch die Untersuchungen über die elektromotorischen Kräfte der Gassäule wissen.

Bestimmungen von Beetz nach der Poggendorff'schen Compensationsmethode.

253 a.[1]) Von den directen Beobachtungen wollen wir nur folgende anführen, bei denen die elektromotorische Kraft der Grove'schen Kette = 37,26 gesetzt ist. Die verwendeten Substanzen waren alle chemisch rein.

A	B	E	D=100
1) Kupfer in Kupfervitriol	und Zink in verd. Schwefelsäure	21,22	100
2) Platin in Chlorwasserstoffsäure	„ „ „	29,10	137,2
3) „ „ Salpetersäure	„ „ „	36,24	170,8
4) „ „ Bromkalium	„ „ „	29,50	139,0
5) „ „ Chlorkalium	„ „ „	31,97	150,6
6) „ „ Chlornatrium	„ „ „	31,80	149,9
7) „ „ Bromnatrium	„ „ „	30,79	145,1
8) „ „ Jodkalium	„ „ „	21,67	102,1
9) „ „ verd. Schwefelsäure	„ „ „	32,66	153,9
10) „ „ „ „	und Zink in Zinkvitriol	31,10	146,6

[1]) Beetz, Pogg. Ann. Bd. XC, S. 42. 1853*.

Man kann aus diesen Angaben die elektromotorische Kraft der aus je zwei beliebigen Combinationen der Reihe *A* zusammengesetzten Elemente berechnen, wenn man die kleine elektromotorische Erregung der Flüssigkeiten unter einander vernachlässigt.

So hat man nach 1 und 2:

1) Cu | $CuSO_4$ + HSO_4 | Zk + Zk | Cu = 21,22

2) Pt | Cl H + HSO_4 | Zk + Zk | Pt = 29,10

und bei der Subtraction

Pt | ClH + $CuSO_4$ | Cu + Pt | Zk + Zk Cu = Pt | ClH + $CuSO_4$ | Cu + Pt | Cu = 7,88.

Die directe Beobachtung ergab die elektromotorische Kraft von Platin in Chlorwasserstoffsäure mit Kupfer in Kupfervitriol = 7,10. Viele ähnliche, aus Combinationen der Reihe *A* zusammengesetzte Elemente ergaben eine ebenso gute Uebereinstimmung der Beobachtung und Berechnung, so dass das elektromotorische Gesetz sich auch hier vollständig bestätigt.

		D = 100
b.[1]) Grove'sches Element	1	170,8
Fester Braunstein in übermangansaurem Kali, Kaliumamalgam in Kalilauge	1,77	302,3
Platin und Kalium in verdünnter Schwefelsäure	1,72	293,8

Das Kaliumamalgam befand sich in einem besonderen Thoncylinder; dieser stand in einem zweiten, die Kalilauge enthaltenden Thoncylinder, welcher wiederum in die Lösung von übermangansaurem Kali gestellt war.

Das Kalium der letzten, von Goodman[2]) angegebenen Combination befand sich in einer unten mit Blase geschlossenen und mit Steinöl gefüllten Glasröhre. In das Kalium tauchte als Leiter ein Kupferdrath.

Bestimmungen von J. Regnauld[3]).

254 Nach seiner Methode (§. 235). Als Einheit dient die elektromotorische Kraft eines Thermoelementes von Kupfer und Wismuth, dessen Löthstellen auf die Temperaturen 0° und 100° C. gebracht worden sind.

[1]) Beetz, Jahresbericht 1847, S. 372*. — [2]) Goodman, Phil. Mag. T. XXX, p. 127. 1847*. — [3]) J. Regnauld, Ann. de Chim. et de Phys. [3] T. XLIV, p. 453. 1855*; Compt. rend. T. XLIII, p. 47. 1856*; Cosmos Bd. XV, S. 443. 1859*. Die Bestimmungen für Thallium und Cadmium, Compt. rend. T. LXIV, p. 611. 1867*.

Zink	Schwefelsaures Zinkoxyd (concentrirte Lösung)	Schwefelsaures Cadmiumoxy (concentrirte Lösung) . . .
„	Dasselbe verdünnt auf $^1/_5$ bis $^1/_{100}$	Dasselbe . . . .
„	Dasselbe (concentrirte Lösung). .	„ verdünnt auf $^1/_{50}$.
„	Dasselbe	„ „ auf $^1/_{100}$.
„	Verdünnte Schwefels. ($^1/_4$ bis $^1/_{200}$)	„ concentrirte Lösung
„	Salpetersaures Zinkoxyd	Salpetersaures Cadmiumoxyd
„	Chlorzink (concentrirt und auf $^1/_{50}$ verdünnt)	Chlorcadmium . . . .
„	Bromzink	Bromcadmium . . . .
„	Jodzink	Jodcadmium . . . .
„	Chlorzink	Chlorcobalt . . . .
„	Salpetersaures Zinkoxyd	Salpetersaures Cobaltoxyd. .
„	Schwefelsaures Zinkoxyd	Schwefelsaures Nickeloxyd .
„	Chlorzink	Chlornickel. . . . .
„	Salpetersaures Zinkoxyd	Salpetersaures Nickeloxyd .
„	Schwefelsaures Zinkoxyd	Schwefelsaures Kupferoxyd .
„	Dasselbe	Dasselbe verdünnt auf $^1/_{50}$.
„	Verdünnte Schwefelsäure ($^1/_{10}$). .	Schwefelsaures Kupferoxyd .
„	Salpetersaures Zinkoxyd	Salpetersaures „ .
„	Essigsaures Zinkoxyd	Essigsaures „ .
„	Ameisensaures Zinkoxyd	Ameisensaures „ .
„	Chlorzink	Kupferchlorid . . . .
„	Schwefelsaures Zinkoxyd	Schwefelsaure Thonerde .
„	Verdünnte Schwefelsäure ($^1/_{10}$) . .	Salpetersäure $^1/_5$ . . . . .
„	„ „ . .	Schwefelsaures Quecksilberox
„	Schwefelsaures Zinkoxyd	„ Thalliumoxyd
„	„ „	„ Cadmiumoxyd
„	„ „	Schwefelsaure Magnesia. .

Quecksilber	Jod gelöst in Jodkalium . . .	Jodkalium	Kohle
Cadmium	„ „ „ „ . . .	„	„
Zink.	„ „ „ „ . . .	„	„
Natriumamalgam . .	„ „ „ „ . . .	„	„
Kaliumamalgam . .	„ „ „ „ . . .	„	„

	Mit unamalgamirtem Zink		Mit amalgamirtem Zink	
		$D = 100$		$D = 100$
ım	55	30,7	58	32,3
....	54 — 56	30,7	—	—
....	49	—	—	—
....	42	23,5	—	—
....	—	—	59	33
....	42	23,5	—	—
....	42	23,5	—	—
....	42	23,5	—	—
....	45	25,1	—	—
....	114	63,7	—	—
....	94	52,5	—	—
....	127	71,0	—	—
....	109	60,9	—	—
....	131	73,2	—	—
....	175	97,7	178	99,4
....	172	98,3	—	—
....	—	—	179	100
....	160	89,4	—	—
....	175	97,7	—	—
....	175	97,7	—	—
....	175	97,7	—	—
ium	35	19,5	—	—
....	310	173,2	—	--
....	220	125,7	—	—
m	63	—	—	—
m	55	—	—	—
ium	81	—	—	—

		Brom an Stelle des Jod		Chlor desgleichen	
	$D = 100$		$D = 100$		$D = 100$
	57,0	161	89,9	180	100,5
	101,4	—	—	—	—
	121	280	156	346	199
	213	465	260	506	283
	216	471	263	512	286

		$D = 100$
Zinkamalgam ($^1/_{20}$ Zink), schwefelsaures Kupferoxyd, Kupfer (Wheatstone's Element) mit Porzellancylinder	178	99,3
Dasselbe (Cylinder von Pfeifenerde)	149	83,2
„ „ „ Blase	131	73,2
„ „ „ Buchenholz	72	40,2
Kaliumamalgam $^1/_{150}$ — $^1/_{1500}$, Kochsalz, Platinchlorid, Platin	415 — 417	232,3[1]

Die Aenderung der elektromotorischen Kraft der Wheatstone'schen Elemente mit der Natur des porösen Cylinders hängt wahrscheinlich von der Ablagerung von Kupfer in den Poren desselben ab. — Trennt man das Amalgam von der Kupferlösung durch zwei Thoncylinder, in deren Zwischenraum Lösung von Zinkvitriol gegossen wird, so ist, selbst bei Aenderung des Gehaltes des Amalgams an Zink von $^1/_{20}$ bis $^1/_{400}$ die elektromotorische Kraft 178—177, gleich der des Daniell'schen Elementes.

Versuche von Gaugain und Crova.

255 Gaugain[2]) findet, dass die nach der Regnauld'schen Methode bestimmte elektromotorische Kraft einer Kette Zink, Zinkvitriol, Quecksilber, in welcher das Zink positiv ist, etwa gleich der von 200 Thermoelementen Wismuthkupfer, deren Löthstellen die Temperaturen 0° und 100° haben, also gleich 1,12 D ist, sodann bei Zusatz sehr kleiner Mengen Zink zum Quecksilber auf Null sinkt und sich bei Zusatz grösserer Mengen umkehrt, so dass dann das Amalgam positiv ist. Die elektromotorische Kraft steigt bei Zusatz von Zink bis zu der von 8 Thermoelementen (4,5 D), und sinkt wieder, wenn das Amalgam ganz fest ist, auf 6 (3,37 D).

In der Kette Cadmium, schwefelsaures Cadmiumoxyd, Cadmiumamalgam ist das Cadmium stets positiv; die elektromotorische Kraft ist bei einem festen Cadmiumamalgam gleich der von 5 Thermoelementen (2,8 D), und steigt bei Zusatz von Quecksilber bis zu einem Werthe über 31 (17,4 D), den sie bei Anwendung reinen Quecksilbers annimmt.

Analog bleibt nach Crova[3]) die elektromotorische Kraft D der Daniell'schen Kette umgeändert, wenn an Stelle des Zinkes Amalgame angewendet werden, welche bis abwärts auf 0,8 Proc. Zink enthalten; enthalten sie nur 0,4, 0,16, 0,1 Proc. Zink, so sinkt die elektromotorische Kraft auf 0,92, 0,90, 0,77 D.

---

[1]) Ueber die Wheatstone'schen Elemente mit verschiedenen Diaphragmen auch ähnlich Gaugain; Compt. rend. T. XXXVIII, p. 628. 1854*. — [2]) Gaugain, Compt rend. T. XLII, p. 430. 1856*. — [3]) Crova, Ann. de Chim. et de Phys. [3] T. LXIX, p. 458. 1863*.

Bestimmungen von Petruschefsky[1]).

Nach der Fechner'schen Methode, unter Einschaltung eines grossen Widerstandes in den Stromkreis. 256

	Daniell'sches Element	E
a.	Mit Schwefelsäure (4 Vol. HSO_4 in 100 Thln. Wasser) und amalgamirtem Zink	100
b.	Dasselbe mit unamalgamirtem Zink	98
c.	Mit Kochsalzlösung und amalgamirtem Zink	106
d.	Dasselbe mit unamalgamirtem Zink	101
e.	Mit Weinsteinlösung und amalgamirtem Zink	105
f.	Dasselbe mit unamalgamirtem Zink	99
	Grove's Element mit amalgamirtem Zink	178
	Bunsen's „ „ „ „	169
	Eisen-Zink „ „ „ „	172

Die Angaben beziehen sich auf das Maximum der elektromotorischen Kraft, welche diese Elemente während der Dauer ihrer Schliessung zeigen.

Bestimmungen von Raoult[2]).

I. Smee'sches Element. Ein Smee'sches Element, amalgamirtes Zink und Platin in verdünnter Schwefelsäure, dessen beide Metalle durch eine Thonwand von einander getrennt waren, wurde nach der Oppositionsmethode auf seine elektromotorische Kraft untersucht. Mit ausgekochter Säure ist die elektromotorische Kraft bei starker Wasserstoffentwickelung am Platin 59, mit lufthaltiger Säure 69 ($D = 100$). 257

Die elektromotorische Kraft variirt nicht bei Aenderung des Gehalts der Schwefelsäure von $^1/_{10}$ bis $^1/_{100}$ an concentrirter Säure. Mit Erhöhung der Temperatur von 10 bis 100° auf der Seite des Platins steigt die elektromotorische Kraft von 59 bis 70. Wird die Schwefelsäure am Platin durch andere Säuren ersetzt, so nimmt die elektromotorische Kraft ab.

Polirtes Kupfer an Stelle des Platins giebt die elektromotorische Kraft 52, Quecksilber vor Eintreten der Polarisation 110, nach derselben nur 1 — 2.

---

[1]) Petruschefsky, Bullet. de St. Petersbourg T. XV, p. 336. 1857*. — [2]) Raoult, Ann. Ch. Ph. T. II, p. 345 u. flgde. 1864*.

II. Elemente aus zwei Metallen und zwei durch eine poröse Thonwand getrennten Flüssigkeiten. Messungen nach der Oppositionsmethode.

1)	Kupfer, Kupfervitriol, Zinkvitriol, Zink	100
	Kupfer, Kupfervitriol, essigsaures Bleioxyd, Blei	46,6
	Blei, essigsaures Bleioxyd, Zinkvitriol, Zink.	— 53,2
2)	Platin, Schwefelsäure (1/10), Kupfervitriol, Kupfer . . .	51
	Kupfer, Kupfervitriol, Kali (1/10), Platin	— 18
	Platin, Schwefelsäure (1/10), Kali (1/10), Platin	68—70
	Gold „ „ Gold	70
	Kohle „ „ Kohle	73
3)	Platin, salpeters. Silberoxyd (1/10), salpeters. Natron (conc.) Platin	8
	Gold „ „ „ „ Gold	39
	Platin, essigs. Silberoxyd (conc.), essigs. Natron (1/10), Platin	21
	Gold „ „ „ „ „ Gold	43

4) Kupfer in Kupfervitriollösung mit Platin in

	Baryt	Kupferoxyd	Silberoxyd
Salpetersaurem	— 22	— 38	— 44
Essigsaurem	— 19	— 33	— 39
Chlorwasserstoffs.	— 24	— 39	— 54

Im Allgemeinen verhält sich also das Platin in derjenigen Salzlösung elektropositiver, welche das positivere Metall enthält (mit Ausnahme der Eisenoxydul-, Zinnoxydulsalze, die sich leicht oxydiren). Zinnchlorid giebt dabei eine schwächere elektromotorische Kraft als Chlorbarium.

5) Kupfer, Kupfervitriollösung, Kalilauge (1/10), verdünnte Schwefelsäure (1/10), Zinkvitriollösung, Zink 100

Wird zwischen die Kalilauge und verdünnte Schwefelsäure ein schwefelsaures Salz von Eisen, Kali, Ammoniak gebracht, so ändert sich die elektromotorische Kraft kaum.

6)	Platin, salpetersaures Natron (conc.), Gold	20
	Gold, salpetersaures Silberoxyd (1/10), Platin	11
7)	Kupfer in Kupfervitriollösung, Platin in Platinchlorid (1/5)	53
	„ „ „ „ „ „ (1/20)	55
	„ „ „ „ „ „ (1/1000)	59
8)	Silber. salpeters. Silberoxyd (conc.), schwefels. Kupferoxyd (conc.)	46 [1])
	„ „ „ (1/16) „ „	42

Eine gleiche Abnahme der elektromotorischen Kraft zeigt sich bei Ersetzung des Silbers und salpetersauren Silberoxyds durch Blei und salpetersaures Bleioxyd.

---

[1]) Raoult, Compt. rend. T. LXIX, p. 823. 1869*.

Das negative Vorzeichen deutet an, dass der Strom die Elemente in entgegengesetzter Richtung, wie das zuerst genannte Daniell'sche Element, also in der Richtung der nacheinander aufgeführten Substanzen durchfliesst.

In Betreff der Schlussfolgerungen aus den Versuchen 7 und 8 vgl. §. 265.

Wird im Daniell'schen Element das Kupfer ganz glatt oder wird es rauh oder pulverig, auch das Zink amalgamirt (?) genommen, so bleibt die elektromotorische Kraft bis auf $^1/_{100}$ dieselbe. Die Kette Wismuth, reine Phosphorsäure, schwefelsaures Kupferoxyd, Kupfer, deren Lösungen in zwei durch einen Heber verbundenen Gefässen sich befinden, ändert ihre elektromotorische Kraft kaum bei Erhitzen der Phosphorsäure bis 300°. Beim Abkühlen von 280° bis 250° sinkt sie von 23,3 bis 23,1; also es findet kaum eine Aenderung statt, obgleich das Wismuth vorher geschmolzen, nachher fest war [1]).

Bestimmungen von v. Eccher [2]).

258 Durch die von Bosscha abgeänderte Compensationsmethode wurde die elektromotorische Kraft G eines Grove'schen Elements, welches mit verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. concentrirte Säure vom specif. Gew. 1,818 und 5 Thle. Wasser) und Salpetersäure vom specif. Gew. 1,35 gefüllt war, mit der elektromotorischen Kraft E eines Elements, amalgamirtes Zink in verdünnter Schwefelsäure ($^1/_5$) und Platin oder Kohle in Eisenchloridlösung verglichen.

Bei einem Gehalt der Eisenchloridlösung an 5 Proc. Salz bis zur völligen Concentration ergab sich constant die elektromotorische Kraft

des Zink-, Platin-, Eisenchloridelementes . . 0,923 G
„ Zink-, Kohle-, Eisenchloridelementes . . 0,890 G

Bei längerer Schliessung nimmt die elektromotorische Kraft der Elemente sehr bedeutend ab. Während z. B. anfangs das Verhältniss der Kräfte des Grove'schen, des Zink-Platin- und des Zink-Kohle-Eisenchloridelementes 100 : 92 : 89 war, betrug dasselbe nach 18 Stunden 112 : 73 : 75, nach weiteren 24 Stunden 102 : 28 : 29. Dabei scheidet sich Eisen auf der Platinplatte ab.

Das Element amalg. Zink, Eisen, Eisenchlorid hat die elektromotorische Kraft 0,310 G, welche schnell abnimmt.

Der Widerstand der Eisenelemente ist, der eines Bunsen'schen Elementes gleich Eins gesetzt, bei resp. 5, 10, 15, 20 Proc. Gehalt der Lösung an Eisenchlorid gleich 50; 20; 11,66; 4,78; 4,16, also sehr bedeutend.

---

[1]) Raoult, Compt. rend. T. LXVIII, p. 643. 1869*. — [2]) Eccher, Pogg. Ann. Bd. CXXIX, S. 593. 1866*.

Eine Anzahl von Bestimmungen elektromotorischer Kräfte einzelner, in der Praxis gebrauchter Elemente werden wir bei der Beschreibung dieser Elemente aufführen [1]).

Elektromotorische Kraft von Ketten aus einem Metall und zwei verschieden concentrirten Flüssigkeiten oder aus drei Flüssigkeiten nach Wild [2]).

259 Durch Compensation mit einer Thermokette aus Neusilber- und Kupferdräthen erhalten, deren elektromotorische Kraft gegen die der Daniell'schen Kette bestimmt war. Die Zahlen in Klammern bezeichnen das specifische Gewicht der Lösungen.

$$CuSO_4\ (1{,}10) \mid KNO_6\ (1{,}07) \mid HNO_6\ (1{,}5) = 0{,}00997\ D$$
$$CuSO_4\ (1{,}10) \mid ZkSO_4\ (1{,}20) \mid HSO_4\ (1{,}5) = 0{,}00864\ D$$
$$Cu \mid CuSO_4\ (1{,}10) \mid CuSO_4\ (1{,}05) \mid Cu = 0{,}00332\ D.$$

Bestimmungen von E. du Bois-Reymond [3]). Elektromotorische Kraft der Flüssigkeitsketten nach seiner Compensationsmethode.

260 Die Flüssigkeiten befanden sich in cylindrischen Gläsern von etwa 35^{mm} Tiefe und 50^{mm} Durchmesser, welche durch 12^{mm} weite Heberröhren verbunden wurden, die mit der leichteren der beiden Flüssigkeiten gefüllt waren. Beim Einsenken in die Lösungen waren die abgeschliffenen Enden der gefüllten Heberröhren mit Blättchen von Wachspapier oder Glimmer verschlossen. Dieselben wurden nach dem Einsenken seitlich abgezogen oder fielen zu Boden. Alle Flüssigkeiten mussten, um das Gleiten der Heber zu vermeiden, gleiche Höhe in den Gläsern haben. Die letzten beiden, amalgamirte Zinkelektroden enthaltenden Gläser waren mit gesättigter Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd (specif. Gew. 1,441 bei 14,6° C.) gefüllt. Neben diesen befanden sich noch einmal Gläser mit derselben Lösung (Z), zwischen denen dann die die Lösungen A, B, C, enthaltenden Gläser standen, so dass die Reihe der elektromotorischen Erregungen

$$Zk \mid Z + Z \mid A + A \mid B + B \mid C + C \mid A + A \mid Z + Z \mid Zk$$
$$= A \mid B + B \mid C + C \mid A$$

wirkte. Bilden sich durch die chemische Einwirkung der Lösungen auf einander noch Zwischenproducte zwischen ihnen, so treten deren elektromotorische Kräfte gegen jene Lösungen noch hinzu. Zuweilen waren

---

1) Wir übergehen die Bestimmungen, welche keine gehörige Sicherheit darbieten, z. B. von Becquerel, Compt. rend. T. LXX, p. 480. 1870* u. A. — 2) Wild, Pogg. Ann. Bd. CIII, S. 410. 1858*. — 3) E. du Bois-Reymond, Reichert's u. E. du Bois-Reymond's Archiv, Jahrgang 1867, Heft 4, S. 453 u. flgde.

die Flüssigkeiten *A* fortgelassen, so dass dann an ihre Stelle die Zinkvitriollösung *Z* trat. — Die Temperatur betrug zwischen 22,5° und 30° C.

In der folgenden Tabelle fliesst stets der Strom durch die Lösungen von der Linken zur Rechten. Die in Klammern stehenden Zahlen bezeichnen die specifischen Gewichte der Lösungen; die Nenner der Brüche daselbst das Verhältniss, in dem die concentrirte Lösung mit Wasser verdünnt ist. Sind keine Zahlen angegeben, so ist die Lösung concentrirt. Der bei den Versuchen 12, 14, 16, 25 und 28 verwendete Thon war mit einer auf 0,75 Proc. verdünnten Kochsalzlösung getränkt und in Form eines Hebers geknetet, und verband so die Lösungen an beiden Seiten. Bei den Ketten 41 bis 44 wurde an Stelle des Hebers ein mit den kohlensauren Salzlösungen getränkter Strickwollfaden verwendet. — Als Einheit der elektromotorischen Kräfte ist die Kraft *D* eines Daniell'schen Elementes gewählt.

1) $CuSO_4$ (1,10) | KNO_6 (1,07) | NO_5 (1,05) | $CuSO_4$ (1,10) = 0,01120
2) $ZkSO_4$ (1,20) | HSO_4 (1,05) | $CuSO_4$ (1,10) | $ZkSO_4$ (1,20) = 0,00762
3) Pt | KO (1,320) | NO_5 (1,185) | Pt = 1,152
4) Na Cl (gesättigt) | $CuSO_4$ | KS_5 | Na Cl = 0,290—0,372
5) NH_4Cl (gesättigt) | $CuSO_4$ | KS_5 | NH_4Cl = 0,297—0,349
Beide Ketten sind sehr unbeständig.
6) KNO_6 (conc.) | NO_5 (1,185) | KO (1,389) | KNO_6 = 0,045
7) KNO_6 (conc.) | NO_5 (1,185) | KO (1/4, 1,130) | KNO_6 = 0,062
8) NO_5 (1,185) | NaCl | KNO_6 | NO_5 (1,185) = 0,009
9) NaCl | NO_5 (1,185) | KO (1,389) | NaCl = 0,006
10) NaCl | HSO_4 (1,225) | KNO_6 | Na Cl = 0,003
11) KNO_6 | HSO_4 (1,225) NH_4Cl | KNO_6 = 0,015
12) Thon | KO (1,389) | NO_5 (1,185) | Thon = 0,105
13) NaCl (0,75 Proc.) | KO (1,389) | NO_5 (1,185) | Na Cl (0,75 Proc.) = 0,184; 0,131
14) Thon | KO (1/5; 1,093) | NO_5 (1/5; 1,035) | Thon = 0,018
15) NaCl (0,75 Proc.) | KO (1/5; 1,093) | NO_5 (1/5; 1,035) | Na Cl (0,75) = 0,050
16) Thon | KO (1/10; 1,04) | NO_5 (1/10; 1,01) | Thon = 0,003
17) NaCl (0,75 Proc.) | KO (1/10; 104) | NO_5 (1/10; 1,01) | Na Cl (0,75 Proc.) = 0,024
18) HO | KO (1,389) | NO_5 (1,185) | HO = 0,323—0,307
19) HO | NH_4Cl | HSO_4 (1,225) | HO = 0,215—0,221
20) $ZkSO_4$ | NO_5 (1,185) | HO | $ZkSO_4$ = 0,167
21) $ZkSO_4$ | NO_5 (1/256) | HO | $ZkSO_4$ = 0,094
22) $ZkSO_4$ | HSO_4 (1,225) | HO | $ZkSO_4$ = 0,175
23) $ZkSO_4$ | ClH (1,115) | HO | $ZkSO_4$ = 0,134
24) $ZkSO_4$ | Essigsäure (1,052) | HO | $ZkSO_4$ = 0,139

25) Thon | Essigsäure (1,052) | HO | Thon = 0,140
26) Thon | Essigsäure ($^1/_{256}$) | HO | Thon = 0,067
27) Thon | Milchsäure (1,196) | HO | Thon = 0,153
28) Thon | Milchsäure ($^1/_{256}$) | HO | Thon = 0,117
29) $ZkSO_4$ | HO | KO (1,320) | $ZkSO_4$ = 0,088
30) $ZkSO_4$ | HO | KO ($^1/_{256}$) | $ZkSO_4$ = 0,029
31) $ZkSO_4$ | HO | NaCl | $ZkSO_4$ = 0,053—0
32) $ZkSO_4$ | HO | NaCl (0,75 Proc.) | $ZkSO_4$ = 0,024
33) $ZkSO_4$ | HO | NaCl ($^1/_{256}$) | $ZkSO_4$ = 0,017
34) $ZkSO_4$ | HO | CaCl (1,390) | $ZkSO_4$ = 0,025
35) $ZkSO_4$ | Rohrzuckerlösung ($^1/_3$ Gwthl. Zucker) | HO | $ZkSO_4$ = 0,023
36) $ZkSO_4$ | Mimosenschleim | HO | $ZkSO_4$ = 0,041
37) $ZkSO_4$ | Hühnereiweiss | HO | $ZkSO_4$ = 0,001
38) $ZkSO_4$ | Alkohol (0,809; $^1/_2$) | HO | $ZkSO_4$ = 0,020
39) $ZkSO_4$ | Glycerin ($^1/_2$) | HO | $ZkSO_4$ = 0,013
40) $ZkSO_4$ | Brunnenwasser | HO | $ZkSO_4$ = 0,003
41) Thon | Essigsäure (1,052) | $NaCO_3$ | Thon = 0,018
42) Thon | Essigsäure (1,052; $^1/_2$) | $NaCO_3$ ($^1/_2$) | Thon = 0,008
43) Thon | Essigsäure (1,052) $NaO, 2CO_2$ | Thon = 0,009
44) Thon | Essigsäure (1,052; $^1/_2$) | $NaO, 2CO_2$ ($^1/_2$) | Thon = 0,004
45) Thon | $NaCO_3$ | Milchsäure (1,196) | Thon = 0,023
46) Thon | Milchsäure (1,196, $^1/_2$) | $NaCO_3$ ($^1/_2$) | Thon = 0,005

Bei weiterer Verdünnung der Milchsäure und Sodalösung ä sich die elektromotorische Kraft folgendermaassen:

1	$^1/_2$	$^1/_4$	$^1/_8$	$^1/_{16}$	$^1/_{32}$	$^1/_{64}$	$^1/_{128}$	$^1/_{256}$	$^1/_{512}$	$^1/_{1024}$
0,028	0,006	0,008	0,014	0,010	0,008	0,006-8	0,006	0,005	0,008	0,009

60) Thon | Milchsäure ($\frac{1}{n}$) | Blutserum | Thon = 0,006 — 8; 0,0013
0,003—4; wenn n = 50, 256; 2048 ist.

Andere Bestimmungen, bei denen das Serum durch Fleisch (wurde, haben ein mehr physiologisches Interesse.

Diese Versuche ergeben folgende Resultate:

1) Die ad 1 und 2 bei etwa 30° C. gefundenen Werthe differir dem bei 20° für dieselben Flüssigkeiten von Wild (§. 259) tenen Werthe um etwa 12 Procent.

2) Die elektromotorische Kraft der Säurenalkalikette (3) 1,152 giebt sich viel höher, als bei Poggendorff (0,737 *D* §. 2 Joule (0,31 *D* s. §. 249).

3) Die verhältnissmässig hohe elektromotorische Kraft der Sch kaliumketten (4 und 5) im Vergleich zu der der übrigen Fl keitsketten könnte vielleicht durch Bildung von metallisch l dem Schwefelkupfer veranlasst sein, welches, wenn im Conta den auf seinen beiden Seiten befindlichen Flüssigkeiten, w neu eingefügtes Metall elektromotorisch wirkte. Erschütter

die den Absatz des Niederschlages verändern, können daher die elektromotorische Kraft sehr bedeutend ändern.

4) Den Einfluss, welchen die Verdünnung der Lösungen auf die elektromotorische Kraft ausübt, welchen wir schon §. 58 erwähnt haben. So ist Kette 13 bei sehr starker Veränderung der Kochsalzlösung am Ende der Flüssigkeitsreihe etwa 24mal stärker als Kette 9. Im Thon der Kette 12 dürfte die Kochsalzlösung etwas concentrirter sein als in der Lösung in 13. Wird die eine Lösung *A* an den Enden der Reihe zur Unendlichkeit verdünnt, d. h. durch Wasser ersetzt, so steigt die elektromotorische Kraft noch mehr, wie in 18. — In 19 kehrt sich sogar bei Ersetzung der Salpetersäure der Combination 11 durch Wasser der Strom um und wird dabei etwa 15mal stärker. — Werden die Concentrationen der Zwischenlösungen *B*, *C* geändert, so ändert sich ebenfalls die elektromotorische Kraft und kann sich sogar in ihrer Richtung umkehren. So sind die Stromesrichtungen in den Ketten 6, 7, 8, 11 entgegen der Stromesrichtung bei den mit denselben Flüssigkeiten geladenen Ketten von Fechner (§. 57). Ferner ist Kette 7, in der die Kalilauge verdünnter ist, viel kräftiger als Kette 6, und die Ketten 20 bis 40, in denen Wasser mit anderen Lösungen combinirt ist, sind meist sehr kräftig, wenn die dem Wasser gegenübergestellte Lösung *B* nicht gleichfalls sehr verdünnt ist, wie in 26, 28, 32, 33. Werden beide, zwischen die Lösung *A* eingeschaltete Lösungen *B* und *C* verdünnt, so nimmt die elektromotorische Kraft wieder ab (12 bis 17). Dabei kann sich aber ebenfalls die Stromesrichtung umkehren (45 und 46), und bei weiterer Verdünnung erst zu-, dann wieder abnehmen.

5) Besonders bemerkenswerth ist auch die relativ starke elektromotorische Kraft der mit Wasser combinirten organischen Säuren (24, 25, 27, 28) im Verhältniss zu der viel schwächeren elektromotorischen Kraft des mit Wasser combinirten Kalis (29). Auch die elektromotorische Kraft der Ketten 35 bis 39, in denen eine im gewöhnlichen Sinn nicht durch den Strom elektrolysirbare Substanz Glycerin, Zucker, Alkohol mit Wasser combinirt ist, ist bemerkenswerth (vergl. indess im Capitel Elektrolyse). Die relativ hohe elektromotorische Kraft der Combination 36 dürfte einem Säuregehalt des Mimosenschleims zuzuschreiben sein.

An diese Resultate schliessen sich unmittelbar an die

Bestimmungen von Worm-Müller [1]).

Mittelst der von du Bois-Reymond abgeänderten Compensationsmethode. Die Ketten bestanden aus Porcellantiegeln von 4 Ctm. Tiefe, **261**

[1]) Worm-Müller, Untersuchungen über Flüssigkeitsketten. Leipzig, 1869. 8°*. Auch Pogg. Ann. Bd. CXL, S. 114, 380. 1870*.

welche mit den Flüssigkeiten gefüllt und durch weite Heberröhren mit capillaren Oeffnungen verbunden waren, und bei denen ein Durchströmen und eine Mischung der Lösungen, ausser an der Contactstelle selbst, nicht eintrat. Die Heber waren mit der specifisch leichteren der verbundenen Flüssigkeiten gefüllt. Die beiden Endglieder der Ketten bestanden aus Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd vom specif. Gew. 1,285, und enthielten zur Vermeidung der Polarisation amalgamirte Zinkplatten als Elektroden. Sodann folgten auf beiden Seiten Tiegel mit einer und derselben Salzlösung, und dann darauf die mit den ungleichen Lösungen gefüllten Tiegel. Die elektromotorischen Kräfte der Zinkplatten mit der Zinkvitriollösung und letzterer mit der sie berührenden Salzlösung heben sich demnach auf. Die Flüssigkeiten waren alle chemisch rein. Die Temperatur blieb bei den Versuchen möglichst constant. Die Ketten wurden mit einem oder mehreren Daniell'schen Elementen (deren elektromotorische Kraft = 1 gesetzt ist) compensirt und die Graduationsconstante nach der Methode von E. du Bois-Reymond (§. 240, 1) bestimmt.

Die Ströme fliessen stets durch die zu erwähnenden Combinationen in der Richtung der Aufeinanderfolge der Namen der Lösungen durch die Contactstelle von der einen Lösung zur anderen, wenn nicht ausdrücklich das Gegentheil bemerkt ist. Das Vorzeichen — in einer Zahlenreihe giebt an, dass die elektromotorische Kraft die entgegengesetzte ist, wie bei den übrigen Werthen derselben Reihe.

A. Die Lösungen enthalten bestimmte Aequivalentverhältnisse der gelösten Stoffe.

Die den Namen beigefügten Zahlen geben die in 1000 Cub.-Cent. gelösten Aequivalentmengen der Stoffe an.

I. Werden zwischen zweien gleichen Salzlösungen, die je $\frac{1}{n}$ Aequivalent Salz enthalten, zwei Lösungen geschaltet, die je $\frac{2}{n}$ Aequivalent der Säure und des Alkalis des Salzes enthalten, so entsteht kein Strom, so bei den Combinationen

$NaSO_4$ (1/4)	$NaHO_2$ (1/2)	HSO_4 (1/2)	$NaSO_4$ (1/4)
„ (1/8)	„ (1/4)	„ (1/4)	„ (1/8)
NaCl (1/4)	NaHO (1/2)	HCl (1/2)	NaCl (1/4)
„ (1/32)	„ (1/16)	„ (1/16)	„ (1/32)

u. s. w.

In der That entsteht hier beim Contact der Säure und des Alkalis zwischen beiden die ganz gleiche Salzlösung, wie an beiden Enden, so dass jene Stoffe beiderseits von derselben Salzlösung begrenzt sind, eine Stromesbildung also unmöglich ist. Die Anfangs beobachteten elektromotorischen Kräfte sind sehr gering und wohl nur der Temperaturerhöhung bei der Verbindung und den dadurch hervorgerufenen thermoelektrischen Erregungen zuzuschreiben; sie werden daher mit Verdünnung n schwächer. Jedenfalls bedingt also der Process der Ver-

bindung der Säure und des Alkalis keine elektromotorische Kraft (vergl. §. 61).

II. Die Endglieder enthalten die gleiche Salzlösung, die Mittelglieder Lösungen der in jener Lösung enthaltenen Säuren und Alkalien in gleichen Aequivalenten.

A. Die Concentration der Endglieder wird verändert:

a. die Concentration der Endglieder ist kleiner als die Concentration der aus der Verbindung der Mittelglieder hervorgehenden Salzlösung. — Der Strom geht stets von Alkali zur Säure (vergl. auch E. du Bois-Reymond Nro. 12 bis 16).

1) Mittelglieder: $NaHO_2$ (5) | HSO_4 (5);
Endglieder: $NaSO_4$ (2,5) (1) (1/4) (1/16) (1/32);
Elektromot. Kraft: 0,0108 0,0233 0,0683 0,0992 0,120.

2) Mittelglieder: $NaHO_2$ (1/2) | HSO_4 (1/2);
Endglieder: $NaSO_4$ (1/4) (1/8) (1/16) (1/32) HO;
Elektromot. Kraft: 0,001 0,0163 0,0283 0,0458 0,156.

3) Mittelglieder: $NaHO_2$ (1/8) | HSO_4 (1/8);
Endglieder: $NaSO_4$ (1/16) (1/32) (1/64) (1/128) HO;
Elektromot. Kraft: 0,00017 0,016 0,0355 0,05 0,1233.

4) Mittelglieder: $NaHO_2$ (1/2) | HCl (1/2);
Endglieder: $NaCl$ (1/4) (1/2) HO;
Elektromot. Kraft: 0,001 0,0172 0,170.

5) Mittelglieder: $NaHO_2$ (1/16) | HCl (1/16);
Endglieder: $NaCl$ (1/32) (1/64);
Elektromot. Kraft: 0,0005 0,175.

6) Mittelglieder: KHO_2 (1/2) | HNO_6 (1/2);
Endglieder: KNO_6 (1/4) (1/8) (1/16) (1/32) (1/64) (1/128)
Elektromot. Kraft: 0,00117 0,0155 0,0312 0,0455 0,0615 0,0765
(1/256) (1/512) (1/1024) (1/4096) (1/16384) HO;
0,0908 0,1045 0,1067 0,1108 0,1133 $>$0,175.

7) Mittelglieder: KHO_2 (1/64) | HNO_6 (1/64);
Endglieder: KNO_6 (1/128) (1/256);
0 0,0133.

Mit Verdünnung der Endglieder von der Concentration $\left(\frac{1}{n}\right)$ an, bei der sie mit den Mittelgliedern $\left(\frac{2}{n}\right)$ keinen Strom geben, steigt die elektromotorische Kraft, und zwar bei jedesmaliger Verdünnung auf das Doppelte, Anfangs nahezu um gleich viel (für die angewandten Lösungen je um etwa 0,015 *D*). Bei sehr starker Verdünnung nähert sich die elektromotorische Kraft einem Maximum, welches bei Anwendung von Wasser erreicht ist.

Selbstverständlich ändert sich nach den ad I. angeführten Versuchen die elektromotorische Kraft hierbei nicht, wenn zwischen die Mittelglieder noch die aus der Verbindung derselben hervorgehende Salzlösung zwischengeschaltet wird.

b. Die Concentration der Endglieder ist grösser als die Concentration der aus der Verbindung der Mittelglieder hervorgehenden Salzlösung. Der Strom geht von der Säure zum Alkali (vergl. E. du Bois-Reymond Nr. 6, 7, 9).

1) Mittelglieder: HSO_4 (1/2) | $NaHO_2$ (1/2);
Endglieder: $NaSO_4$ (1/4) (1/2) (1) (2,5);
Elektromot. Kraft: 0,001 0,0097 0,015 0,0275.

2) Mittelglieder: HSO_4 (1/8) | $NaHO_2$ (1/8);
Endglieder: $NaSO_4$ (1/16) (1/8) (1/4) (1/2) (1) (2);
Elektromot. Kraft: fast 0 0,0105 0,0192 0,0263 0,0325 0,0353.

3) Mittelglieder: HSO_4 (1/64) | $NaHO_2$ (1/64);
Endglieder: $NaSO_4$ (1/64) (2);
Elektromot. Kraft: 0,015 0,0417.

4) Mittelglieder: HCl (1/16) | $NaHO_2$ (1/16);
Endglieder: $NaCl$ (1/32) (1/16) (1/8) (1/4) (conc.);
Elektromot. Kraft: 0 0 0,0133 0,0225 0,0317 0,0667.

Mit vermehrter Concentration der Endglieder steigt also die elektromotorische Kraft, und zwar bei der ersten Concentration auf das Doppelte, von der unwirksamen Combination an etwa um ebenso viel (0,015 *D*), wie die elektromotorische Kraft bei der Verdünnung auf das Doppelte in A. a. zunimmt; bei weiteren Concentrationen steigt die elektromotorische Kraft dann nur noch halb so viel und später immer weniger.

c. Zwischen die, gleiche Aequivalente Alkali und Säure enthaltenden Mittelglieder wird die die Endglieder bildende Lösung in verschiedenen Concentrationen eingeschaltet:

$$NaSO_4(1/16) \mid NaHO_2(1/8) \mid NaSO_4(\tfrac{1}{x}) \mid HSO_4(1/8) \mid NaSO_4(1/16)$$

x	∞	64	32	16	8	4
El. Kr.	— 0,130	— 0,0258	— 0,0130	+ 0,00033	+ 0,0158	+ 0,0250

2	1	1/2
0,0317 +	0,0392 +	0,0425

In den drei ersten Fällen geht der Strom von der Säure zum Alkali, in den folgenden umgekehrt.

Die hier erhaltenen Werthe unterscheiden sich von den analogen, unter a. und b. erhaltenen, nicht bedeutend; in der That, da sich bei Berührung der Lösungen $NaHO_2$ (1/8) und HSO_4 (1/8) die Lösung $NaSO_4$ (1/16) bilden würde, sind die hier beobachteten elektromotorischen Kräfte dieselben, wie in der Combination

$$NaSO_4(\tfrac{1}{x}) \mid NaHO_2(1/8) \mid HSO_4(1/8) \mid NaSO_4(\tfrac{1}{x}).$$

B. Versuche ohne Berücksichtigung der chemischen Aequientverhältnisse.

1) Zwei verschieden verdünnte Lösungen zwischen derben Salzlösung als Endglieder. Die in Klammern stehenden Zahbezeichnen den Gehalt der Lösungen in Gewichts- oder Volum- (*V*) centen. Die verwendete Milchsäure ist Fleischmilchsäure.

Cl (2/3 %)	Milchsäure (4 *V*%)	Milchsäure (4 *V*%)	NaCl (2/3 %)	0
"	"	" (2)	"	0,0075
"	"	" 1	"	0,0162
"	"	" 1/2	"	0,026
"	"	" 1/4	"	0,0358
"	"	" 1/8	"	0,0452
"	"	" 1/16	"	0,0567
"	"	Wasser	"	0,1088
SO_4 1,128 ec. Gew.	Milchsäure (2 *V*%)	Milchsäure 2 *V*%	$ZkSO_4$ (1,128 spec. Gew.)	0
"	"	" 1/2	"	0,012

2) Eine Salzlösung und eine Säure oder ein Alkali zwi-en Wasser oder Wasser und eine Säure oder ein Alkali zwi-en zwei gleichen Lösungen.

a.	HO | NaCl (conc.) | HCl (conc.) | HO	0,2132
	" | KNO_6 (conc.) | HNO_6 (rauchend) | "	0,1567
	" | $NaSO_4$ (conc.) | HSO_4 (conc. | "	0,120
	" | KHO_2 (conc.) | KNO_6 (conc.) | "	0,1383
	" | $NaHO_2$ (conc.) | $NaSO_4$ (conc.) | "	0,135
	" | " | NaCl (conc.) | "	0,1158
	HO | KHO_2 (2%) | KCO_3 (2%) | HO	0,1
b.	NaCl (conc.) | HCl (conc.) | HO | NaCl (conc.)	0,2695
	KNO_6 (conc.) | HNO_6 (conc.) | HO | KNO_6 (conc.)	0,165
	$NaSO_4$ (conc.) | HSO_4 (rauchend) | HO | $NaSO_4$ (conc.)	0,119
	NaCl (conc.) | HO | $NaHO_2$ (conc.) | NaCl (conc.)	0,135
	KNO_6 (conc.) | HO | KHO_2 (conc.) | KNO_6 (conc.)	0,15
	$NaSO_4$ (conc.) | HO | $NaHO_4$ (con.) | $NaSO_4$ (conc.)	0,152
	KCO_3 (2%) | HO | KHO_2 (2%) | HCO_3 (2%)	0,01

Die Uebereinstimmung der Werthe a. und b. ist ersichtlich, aber uch selbstverständlich; denn z. B. bei der ersten Combination ist die lektromotorische Kraft

in a. $E = HO \mid NaCl + NaCl \mid HCl + HCl \mid HO$,

" b. $E_1 = NaCl \mid HCl + HCl \mid HO + HO \mid NaCl = E$.

3) Ein Alkali und eine Säure zwischen Wasser.

a.	HO	KHO_2 (sehr conc.)	HNO_6 (rauchend)	HO	+ 0,435
	"	"	HCl (conc.)	"	+ 0,349
	"	$NaHO_2$ (conc.)	HCl (conc.)	"	+ 0,476
	"	"	HSO_4 (conc.)	"	+ 0,482

HO	KHO_2 (2 %)	Milchsäure (3 V %)	HO	0,0897
„	KCO_3 (2 %)	„	„	0,0583
„	NaCl (²/₃ %)	„	„	0,095

4) Eine Salzlösung und eine Säure zwischen zwei gleichen Salzlösungen. Einfluss der Concentration der beiden ersteren.

NaCl (²/₃ %)	KCO_3 (2 %)	Milchsäure (2 V %)	NaCl (²/₃ %)	+ 0,0067 D
„	„ „	„ (1)	„	+ 0,01017
„	„ „	„ (¹/₂)	„	+ 0,0133
„	„ (1)	„ (2)	„	+ 0,00217
„	„ „	„ (1)	„	+ 0,00567
„	„ (¹/₂)	„ (2)	„	— 0,004
„	„ „	„ (1)	„	+ 0,00033
„	„ „	„ (¹/₂)	„	+ 0,0075
„	„ (¹/₄ %)	„ (2 V %)	„	— 0,01083
„	„ „	„ (1 V %)	„	— 0,00383
„	„ „	„ (¹/₂ V %)	„	+ 0,00317
NaCl (²/₃ %)	KCO_3 (2 %)	Fleischmilchsäure (0,3 %)	NaCl (²/₃ %)	0,00233 nahe 0
„	„ 1 %	„	„	— 0,00283
NaCl (²/₃ %)	Milchs. Natron ¹/₁₅₀	Milchsäure (4 V %)	NaCl (²/₃ %)	— 0,0167
„	„ ¹/₂₅₀	„	„	— 0,0258

5) Einschaltungen von Wasser zwischen die Mittelglieder.

NaCl (²/₃ %)	Milchs. (3 V %)	HO	KHO_2 (2 %)	NaCl (²/₃ %)	0,095
„	„	„	KCO_3 (2 %)	„	0,0527

6) Natron mit Zuckerlaugen, Glycerin und Alkohol.

HO	NHO_2 (¹/₂ Aeq.)	Milchzucker	HO	0,087
„	„ „	Rohrzucker	„	0,081
„	„ „	Traubenzucker	„	0,078
„	„ (1 Aeq.)	Alkohol	„	0,073
„	„ (1 Aeq.)	Glycerin	„	0,119

Die Zuckerlaugen enthielten 50 Grm. Zucker in 500 Cub.-Cent. der Lösung, der Alkohol 1 Volumen absoluten Alkohol auf 3 Volumina Wasser, die Glycerinlösung 50 Grm. reines Glycerin in 250 Grm. Wasser.

7) Verhalten der Flüssigkeiten im Daniell'schen Element.

HO | $CuSO_4$ (conc.) | HSO_4 (6,5 V %) | HO 0,108

Aus diesen Versuchen im Verein mit denen von E. du Bois-Reymond, von denen sie in ihren Resultaten nur zuweilen in Folge anderer Concentrationen abweichen, folgt zunächst:

Werden zwei verschieden concentrirte Säurelösungen zwischen dieselbe Salzlösung geschaltet, so geht der Strom stets in der Richtung vo

er concentrirteren Säure zur verdünnteren, und zwar wächst die elektromotorische Kraft mit der Differenz der Concentrationen (B. 1). Wird ie verdünnte Säure durch Wasser ersetzt, so fliesst der Strom von der äure zum Wasser und nimmt mit Verdünnung der Säure an elektromotorischer Kraft ab (D. B. 20 bis 28). — Eine alkalische Lösung an Stelle er Säure zeigt die umgekehrte Stromesrichtung, aber sonst das gleiche erhalten (D. B. 29 u. 30).

Bei Einschaltung der Salzlösung und der Säure oder des Alkalis wischen Wasser treten dieselben elektromotorischen Kräfte, also auch ieselben Verhältnisse auf, wie bei Zwischenschalten des Wassers und der äure oder des Alkalis zwischen die Salzlösung (B. 2 a und b).

Wird eine alkalische Salzlösung (kohlensaures Kali) und eine Säure zwischen dieselbe Salzlösung (Kochsalz) geschaltet, so fliesst bei einer gewissen Concentration der Strom von der Salzlösung zur Säure (in positiver Richtung), nimmt sodann bei Verdünnung der Salzlösung auf Null ab und steigt bei weiterer Verdünnung derselben im entgegengesetzten Sinne. Bei Verdünnung der Säure steigt dagegen die elektromotorische Kraft im positiven Sinne. War also der Strom bei einer gewissen Verdünnung der Salzlösung negativ gerichtet uud sehr schwach, so kann er bei zunehmender Verdünnung der Säure durch Null in die entgegengesetzte positive Richtung übergehen. —

Treten bei diesen Versuchen zwei Lösungen zusammen, die chemisch auf einander wirken, z. B. alkalische und saure Lösungen, so bildet sich selbstverständlich an ihrer Contactstelle das aus beiden bestehende Salz und wir haben nun eine Reihe von vier elektromotorischen Kräften; so z. B. in dem ersten Versuch ad 3) die Kräfte $HO | KHO_2 + KHO_2 | KNO_6$ eventuell gemengt mit einem Ueberschuss an Säure oder Alkali, $+ KNO_6$ mit Säure oder Alkali $| HNO_6 + HNO_6 | HO$. —

Nach den Versuchen von Kohlrausch (§. 59) ist die Spannung zwischen Wasser und concentrirter Salpetersäure verschwindend klein. Es würde indess jedenfalls eines directen Beweises bedürfen, um mit Bestimmtheit nachzuweisen, dass überhaupt das Wasser mit verschiedenen Säuren, Basen und Salzlösungen eine nur geringe elektromotorische Kraft besitzt [1]). Will man diese Annahme aber gelten lassen, so würde ch hieraus erklären, weshalb die elektromotorische Kraft einer Combination nur gering ist, wenn sich in ihr mehrere, dieselben Substanzen (Milchsäure) in nicht zu verschiedener Menge enthaltende Lösungen als Mittelglieder zwischen denselben Endgliedern (einer Salzlösung) befinden. — Werden aber zwei Stoffe als Mittelglieder zwischen Wasser geschaltet, so würde unter obiger Annahme die beobachtete elektromotori-

[1]) Das thermoelektrische Verhalten verschieden concentrirter Salzlösungen hierbei Anhaltspunkt zu Hülfe zu nehmen, ist bei der Dunkelheit der thermoelektrischen Vorgänge wohl etwas gewagt. (Worm-Müller, l. c. S. 71.)

sche Kraft der Spannung zwischen jenen Mittelgliedern (eventuell auch dem aus ihnen entstandenen Zwischenproduct) annähernd entsprechen.

Bei der Reihe B. 2) a. und 3) würde also die elektromotorische Kraft zwischen Alkalien oder Salzen und Säuren (resp. dem zwischen beiden entstehenden Product) letztere stets positiv, die elektromotorische Kraft zwischen Alkalien und Salzen letztere ebenfalls positiv laden. Mit der Verdünnung des einen oder anderen Stoffes würde jedesmal die Spannung gegen den anderen abnehmen.

Aus den Versuchen B. 6) ergäbe sich unter der Annahme der Unwirksamkeit des Wassers, dass sich die Zucker- und Glycerinlösungen, so wie Alkohol gegen das Natron wie Säuren verhalten; der Strom fliesst, wie bei Ersetzung jener Stoffe durch Säuren, vom Alkali zu denselben hin.

Es wäre ferner zu beachten (B. 2, a.), dass die elektromotorische Kraft zwischen Kochsalzlösung und Salzsäure viel grösser wäre, als zwischen Salpeterlösung und Salpetersäure oder Glaubersalzlösung und Schwefelsäure. Aus dem angenommenen neutralen Verhalten des Wassers würde sich dann auch der Einfluss der Verdünnung oder Concentration der Endglieder (Salzlösungen) erklären (II. A. a.), während die dazwischen liegenden gleiche Aequivalente Säuren und Alkali enthaltenden Mittelglieder eine constante Concentration behalten.

Wie wir schon oben erwähnt, bildet sich bei der Combination von schwefelsaurem Natron mit Natron und Schwefelsäure

$$NaSO_4\left(\frac{1}{n}\right) \Big| NaHO_2\left(\frac{2}{n}\right) \Big| HSO_4\left(\frac{2}{n}\right) \Big| NaSO_4\left(\frac{1}{n}\right)$$

zwischen den Mittelgliedern $NaSO_4\left(\frac{1}{n}\right)$, also entsteht kein Strom. Die durch die Pfeile angedeuteten Spannungen zwischen je zwei auf einander folgenden Gliedern heben sich gerade auf:

$$NaSO_4\left(\frac{1}{n}\right) \overset{1}{\longleftarrow}\Big| NaHO_2\left(\frac{2}{n}\right) \overset{2}{\longrightarrow}\Big| NaSO_4\left(\frac{1}{n}\right) \overset{3}{\longrightarrow}\Big| HSO_4\left(\frac{2}{n}\right) \overset{4}{\longleftarrow}\Big| NaSO_4\left(\frac{1}{n}\right).$$

Die Spannungen 1 und 2, sowie 3 und 4 sind einander entgegengesetzt. Werden nun die Endglieder verdünnt, so vermindern sich die Spannungen 1 und 4, und die gleichgerichteten Spannungen 2 und 3 rufen nun einen Strom vom Alkali zur Säure hervor, der mit zunehmender Verdünnung steigt. Umgekehrt werden bei Concentration der Endglieder die Spannungen 1 und 4 grösser als 2 und 3; der mit zunehmender Concentration der Endglieder steigende Strom fliesst von der Säure zum Alkali. —

Werden endlich in der stromlosen Combination bei constant bleibender Concentration der Endglieder die Mittelglieder, Säure und Alkali, concentrirt, so wird die zwischen beiden entstehende Salzlösung concen-

rirter, als die Lösung der Endglieder; der Strom fliesst von dem Alkali ur Säure. Bei Verdünnung der Mittelglieder fliesst er in Folge der Bilung einer verdünnteren Salzlösung zwischen beiden von der Säure zum lkali. —

Sind bei der Combination einer Säure und eines Alkalis zwischen wei gleichen Lösungen des aus beiden zusammengesetzten Salzes erstere icht in gleichen Aequivalenten gelöst, so bildet sich zwischen ihnen ein emenge der durch ihre Verbindung erzeugten Salzlösung und eines Ieberschusses von Säure oder Alkali, und die entstehende elektromotorische Kraft ist nicht so leicht abzuleiten. Bringt man jene Lösungen des lkalis und der Säure zwischen zwei Endglieder, die aus einer Mischung leicher Volumina derselben gebildet sind, so heben sich selbstverständch die elektromotorischen Kräfte auf. Der etwa entstehende Strom ist urch ungleiche Diffusion an der Contactstelle der Säure und des Alkalis nd der in Folge dessen abweichenden Zusammensetzung der daselbst geildeten Salzlösung erzeugt.

Die Flüssigkeitsketten sind im Allgemeinen, wenn alle Strömungen ermieden werden, und die an der Contactstelle der heterogenen Körper entandene Salzlösung an ihrem Orte verbleibt, recht constant; so z. B. nach Vorm-Müller Ketten, deren Endglieder aus Salzlösung haltendem 'hon, deren Mittelglieder aus Muskeln bestehen, die mit ihrem Längsnd Querschnitt aneinander gelegt sind, oder noch besser, Ketten, wie

$$NaCl \text{ (conc.)} \mid HCl\ (^1/_{32}) \mid NaHO_2\ (^1/_{32}) \mid NaCl \text{ (conc.)}$$

nd ähnliche. — Nur wenn durch Diffusion Aenderungen in der Zusamnensetzung der Lösungen eintreten, wie bei Anwendung weiter Heberöhren zu ihrer Verbindung, zeigt sich eine grosse Inconstanz der Ketten.

Entsteht bei der Vermischung der einander berührenden Lösungen in Niederschlag, welcher selbst leitet und elektromotorisch wirkt und ich zugleich absetzt, so ist durch die Strömungen hierbei, welche die ebildeten flüssigen Zwischenproducte erschüttern, die elektromotorische Kraft der Ketten sehr inconstant (vergl. E. du Bois-Reymond 4 und 5), o dass kaum eine Messung der elektromotorischen Kraft möglich ist. Bei Anwendung einer Lösung von *Kali sulphuratum depuratum* (Schwefeleber) fand Worm-Müller die elektromotorischen Kräfte:

		⟶			
$NaCl$ (conc.)	$CuSO_4$ (conc.)	Schwefelleber (conc.)	$NaCl$ (conc.)	0,45;	0,19
NH_4Cl (conc.)	„	„	NH_4Cl	0,33;	0,255
HO	„	„	HO	0,395;	0,225.

Die erst erwähnten Zahlen waren erhalten, als der die Kupfervitriol- und Schwefelleberlösung verbindende Heber mit Schwefelleber, die weiten, als er mit der Kupfervitriollösung gefüllt war. Die verschiedene lektromotorische Kraft in beiden Fällen erklärt sich eben aus dem Niedersinken des gebildeten metallisch leitenden und elektromotorisch wirenden Schwefelkupfers an der einen oder anderen Stelle.

Kann sich kein solcher Niederschlag bilden, wie in der Kette
HO | Schwefelleber (conc.) | KSO_4 (conc.) | $CuSO_4$ (conc.) | HO 0,025 *D*;
so bleibt auch die elektromotorische Kraft constant.

Sind die gebildeten Niederschläge nicht metallisch leitend und elektromotorisch, so ist die Kraft der Ketten ebenfalls constanter; namentlich wenn jene specifisch leicht sind, so dass sie suspendirt bleiben und durch ihren Absatz zu keinen Strömungen Veranlassung geben; so z. B. die Kraft der Ketten

HO | KHO_2 (2 %) | $ZkSO_4$ (1,44 specif. Gew.) | HO 0,0275
„ Hühnereiweiss „ „ 0,035

Es ist endlich sehr zu beachten, wie schon aus den Versuchen von E. du Bois-Reymond (4, 5, 13, 18, 19, 20 bis 29) so wie aus den oben erwähnten Versuchen von Worm-Müller hervorgeht, dass die elektromotorischen Kräfte zwischen den Flüssigkeiten durchaus nicht gegen die der Metalle gegen die Flüssigkeiten zu vernachlässigen sind. —

So würde, wenn in der Combination B. 7 das Wasser wirklich nicht elektromotorisch wirkte, die elektromotorische Kraft der Flüssigkeiten unter einander in der Daniell'schen Kette etwa $^1/_{10}$ der Gesammtkraft betragen.

Ebenso fand Worm-Müller die elektromotorische Kraft der Säure-Alkali-Kette wie folgt:

P Pt | KHO_2 (*n*) | HNO_6 (*n*) | Pt

n =	$^1/_2$	1	2	4	conc. Säure
El. Kraft	0,567	0,65	0,7	1,1	1,595

und ebenso

Q HO | KHO_2 (*n*) | HNO_6 (*n*) | Pt

n =	$^1/_2$	1	2	4	conc. Säure
El. Kraft	0,183	0,257	0,283	0,315	0,435

Nehmen wir wie oben an, dass die Spannungen der letzten Reihe nur der elektromotorischen Kraft zwischen den beiden Lösungen des Kalis und der Salpetersäure zukommen, so giebt die Differenz der Werthe *P* und *Q* die Summe der Erregungen des Platins durch das Kali und die Salpetersäure, die man auch in gleicher Weise unter derselben Annahme erhält, wenn man zwischen die beiden das Platin berührenden Flüssigkeiten Wasser zwischenschaltet.

Enthalten die das Metall berührenden Lösungen denselben Stoff, sind aber verschieden concentrirt, so ändert sich die elektromotorische Kraft hierdurch bedeutend, sowohl in Folge der schon erwähnten Aenderung der elektromotorischen Kraft zwischen den Lösungen, als auch der Aenderung der Kraft an der Contactstelle mit den Metallen. So ergeben z. B. die Ketten:

$$1)\ \text{Zk (amalg.)} \mid \overrightarrow{HSO_4\ (^1/_2) \mid HSO_4}\ \left(\frac{1}{n}\right) \mid \text{Zk (amalg.)}$$

n =	4	8	16	32	$^1/_5$	$^1/_2$
El. Kraft =	0,0143	0,0238	0,0457	0,05	0,0123	0,013

) Zk (amalg.) | $NaHO_2$ ($^1/_2$) | $NaHO_2$ $\left(\frac{1}{n}\right)$ | Zk (amalg.)

n =	4	8	16	32	$^1/_2$	$^1/_5$
El. Kraft =	0,0262	0,0524	0,138	>0,426	— 0,0524	— 0,0957

) Zk (amalg.) | $NaHO_2$ $\left(\frac{1}{n}\right)$ | HSO_4 $\left(\frac{1}{m}\right)$ | Zk (amalg.)

$n = ^1/_2$; m =	2	4	8	16	32	64	$^1/_5$
El. Kraft =	0,343	0,331	0,317	0,305	0,309	0,319	0,382
$m = ^1/_2$; n =	2	4	8	16	32	64	$^1/_5$
El. Kraft =	0,352	0,31	0,266	0,205	—0,390	—0,429	0,47

Selbstverständlich, selbst ohne die angestellten Versuche, ist es, dass
nn in einer Kette aus einem Metall und zwei Flüssigkeiten (Zk amalg. |
HO_2 | HSO_4 | Zk amalg.) zwischen die Flüssigkeiten Lösungen der
beiden entstehenden Salze ($NaSO_4$) eingefügt werden, die Aenderun-
ı der elektromotorischen Kraft dieselben sind, wie bei Einschaltung
selben Salzlösungen zwischen dieselben Flüssigkeiten in einer reinen
ıssigkeitskette, da ja die gesammte elektromotorische Kraft der Kette
ts gleich der Summe aller Kräfte an den einzelnen Contactstellen ist.

Elektromotorische Kraft der Gassäulen.

Bestimmungen von Beetz [1]).

Glasröhren von 5 Zoll (16 Ctm.) Länge waren oben durch eingeschnittene **262**
:ke geschlossen, durch welche platinirte Platinbleche in sie hineinhin-
ı. — Die platinirten Bleche waren zuerst alle in verdünnter Schwefel-
re einer anderen Platinplatte gegenübergestellt und mit dem positi-
Pol einer Säule verbunden worden, während letztere Platte mit dem
:ativen Pol verbunden war. Durch den entwickelten Sauerstoff wird
r an den platinirten Blechen etwa haftender Wasserstoff zerstört. Um
h den Sauerstoff oder das Chlor, welches etwa auf ihnen blieb, zu ent-
ıen, wurden die Platten mit einer anderen Platte durch einen Drath
bunden und mit derselben in Lösung von Platinchlorid gesetzt, wo der
schen beiden Platten entstehende Strom den Sauerstoff und das Chlor
störte. Eine der Röhren, in denen die Platinplatten befestigt waren,
·de erst mit kochendem Wasser, dann mit kochender verdünnter Schwe-
äure (mit 1 Proc. concentrirter Säure) gefüllt, so in ein mit derselben
re gefülltes Glasgefäss hineingehängt, und mit dem zu untersuchenden
e so weit gefüllt, dass das Platinblech noch etwa mit einem Drittel seiner
ıge in die Säure hineinragte. Je zwei so vorgerichtete Apparate wur-

[1]) Beetz, Pogg. Ann. Bd. LXXVII, S. 493. 1849*.

den durch ein in die Gläser eingehängtes und mit verdünnter Schwefelsäure gefülltes ⌒förmiges Rohr, dessen beide Enden mit Blase geschlossen waren, verbunden, und dadurch eine Verbindung beider Apparate zu einem Gaselement hergestellt. Die Elemente wurden mittelst der aus den oberen Enden der Röhren herausragenden Enden der Platinbleche in einem Schliessungskreise einer Grove'schen Kette gegenübergestellt, und ihre elektromotorische Kraft mit der Kraft dieser Kette nach der Poggendorff'schen Compensationsmethode verglichen.

Die elektromotorische Kraft der Grove'schen Kette war zu 42 angenommen, wenn die Kraft einer Kette, die bei einem Gesammtwiderstand von 1 Centimeter Neusilberdrath vom specif. Gew. 8,689, von dem 1 Centimeter 0,00683 Grm. wiegt, in einer Minute 13,36 Cubikcentimeter Knallgas entwickelt, gleich 1 gesetzt ist.

Von den direct gefundenen Zahlen erwähnen wir beispielshalber nur folgende. — Es waren die elektromotorischen Kräfte:

Platin in Sauerstoff	gegen Platin in	Wasser . .	3,49
„ „ Wasserstoff	„ „ „	Sauerstoff .	23,98
„ „ „	„ „ „	Wasser .	20,48
„ „ „	„ „ „	Kohlenoxyd	12,12
„ „ Kohlenoxyd	„ „ „	Brom . . .	16,37
„ „ Wasserstoff	„ „ „	„ . . .	28,32
„ „ Luft	„ „ „	Chlor . . .	9,50
„ „ Wasserstoff	„ „ „	„ . . .	30,25
„ „ „	„ „ „	Luft . . .	20,50.

Aus diesen und vielen anderen Resultaten folgt deutlich, dass die mit den Gasen überzogenen Platinplatten bei ihrer Berührung mit verdünnter Säure gleichfalls dem elektromotorischen Gesetz folgen, wie wir dies schon §. 75 angegeben haben. Wir wiederholen, dass auch hier stets die Summe aller einzelnen, an den Berührungsstellen der heterogenen Körper erregten elektromotorischen Kräfte beobachtet war, so z. B. in dem letzterwähnten Beispiel die elektromotorische Kraft:

$$(\text{Platin} \mid Pt_H) + Pt_H \mid SO_3 + SO_3 \mid Pt_{Luft} + (Pt_{Luft} \mid \text{Platin}).$$

Als Mittel der vielen höchst sorgfältigen Beobachtungen ergeben sich die Werthe in folgender Tabelle, welche die elektromotorische Kraft der mit den verschiedenen Gasen beladenen Platinbleche bei ihrer Zusammenstellung mit einem mit Wasserstoff beladenen Platinblech in verdünnter Schwefelsäure angiebt. Bei der Berechnung der zweiten Columne ist nach den Bestimmungen von Beetz (§. 253) die elektromotorische Kraft D der Daniell'schen Kette gegen die der Grove'schen $D = \frac{100}{170,8} G$ gesetzt.

		$D = 100$
Platinirtes Platin mit Chlor	— 31,49	— 128,0
„ „ „ Brom	— 27,97	— 113,7
„ „ „ Sauerstoff . . .	— 23,98	— 97,5
„ „ „ Jod [1])	— 23,91	— 97,2
„ „ „ Stickoxydul . .	— 21,33	— 86,7
„ „ „ Cyangas . . .	— 21,16	— 86,0
„ „ „ Kohlensäure . .	— 20,97	— 85,2
„ „ „ Stickoxyd . . .	— 20,52	— 83,5
„ „ „ Luft	— 20,50	— 83,4
Reines Platin	— 20,13	— 81,4
Platin mit Schwefelkohlenstoff . . .	— 19,60	— 97,7
„ „ ölbildendem Gas	— 18,36	— 74,7
„ „ Phosphordampf	— 16,06	— 65,3
„ „ Kohlenoxyd	— 13,02	— 52,9
Kupfer	— 3,82	— 15,5
Platin mit Schwefelwasserstoff . . .	— 3,05	— 12,4
„ „ Wasserstoff.	0	0
Zink	+ 19,68	+ 80,0

Bemerkenswerth ist auch hier die schon §. 72 und 73 erwähnte geringe elektromotorische Kraft des mit Sauerstoff beladenen Platins gegen das reine Platin (23,98 — 20,13 = 3,85), im Verhältniss zu der starken Erregung durch Wasserstoff. Daher neutralisiren schon sehr geringe Mengen Wasserstoff [2]), welche dem Sauerstoff beigemengt sind, seine elektromotorische Thätigkeit, ganz ähnlich wie bei den Versuchen von Wheatstone (§. 248, vergl. auch Gaugain und Crova §. 255) geringe Mengen Kalium die elektromotorische Kraft des Quecksilbers gegen verdünnte Schwefelsäure höchst bedeutend zu ändern vermögen.

Blanke Platinplatten an Stelle der platinirten ergeben nahe dieselben elektromotorischen Kräfte.

Bunsen'sche Gaskohle ergiebt schwächere elektromotorische Kräfte, die indess den mit Platinplatten erhaltenen proportional sind, und sich zu diesen wie 0,4687 : 1 verhalten.

Bei Silberplatten findet dieselbe Proportionalität statt; die elektromotorischen Kräfte sind nur 0,0449 von den mit Platinplatten erhaltenen Werthen.

Vergleicht man daher, wie in obiger Tabelle, die Stellung der einzelnen reinen Metalle, Platin, Kupfer, Zink, mit der derselben Metalle, wenn sie mit Gasen beladen sind, so bleibt die Reihefolge der letzteren wohl dieselbe, aber die Metalle nehmen zwischen ihnen verschiedene Stellen ein. Es kann daher wohl kommen, dass z. B. eine mit Wasserstoff

[1]) Die Bestimmung für Jod, Beetz, Pogg. Ann. Bd. XC, S. 42*. — [2]) Matteucci, Compt. rend. T. XVI, p. 846. 1843*.

beladene Zinkplatte gegen eine reine Zinkplatte positiv ist [1]), während eine mit Wasserstoff beladene Platinplatte gegen eine reine Zinkplatte negativ ist.

Wie in verschiedenen Lösungen sich die mit Gasen beladenen Platten elektromotorisch verhalten, ist noch nicht ausführlicher untersucht worden.

263 In einer mühevollen und umfangreichen Arbeit, in der er die von Poggendorff und Anderen angegebenen Methoden zur Bestimmung der elektromotorischen Kraft inconstanter Ketten für nicht genau genug erklärt, wendet sich E. Becquerel [2]) wieder der älteren Methode zu, welche er für zuverlässiger hält. Er leitet die Ströme der zu vergleichenden Ketten durch eine Spirale von so langem Drath, dass der Widerstand der Ketten (selbst bei 1 bis 10 Bunsen'schen Elementen) gegen den des Drathes verschwindet, und so die durch Anziehung eines an einer Wage hängenden Magnetes durch die Spirale (vergl. die elektromagnetische Wage im Capitel Elektromagnetismus) gemessenen Intensitäten der Ströme den elektromotorischen Kräften proportional sind. — Da hierbei die Intensität I sehr geschwächt wird, bleibt die in den Elementen oder in den in den Stromkreis eingefügten Zersetzungszellen stattfindende Polarisation p nicht constant; sie entspricht dann der Formel $p = A + BI + CI^2$. Ihr Werth wird nach besonderer Bestimmung von der gefundenen elektromotorischen Kraft der Ketten subtrahirt; oder es wird die elektromotorische Kraft unmittelbar nach der Schliessung gemessen, wo indess auch schon eine Polarisation auftritt. — Es erscheint kaum möglich, bei dieser Beobachtungsmethode sichere Resultate zu erhalten, da die Werthe der Polarisation vor Erreichung des Maximums bei gleicher Stromintensität nach verschiedenen Verhältnissen (bei verschiedener Stromesdichtigkeit u. s. f.) sehr schwer constant zu erhalten sein. Wir glauben deshalb nicht, dass die hier angewandte Methode bei inconstanten Ketten irgendwie den sonst jetzt allgemein gebräuchlichen Methoden zur Bestimmung der elektromotorischen Kraft derselben vorgezogen oder ihnen auch nur entfernt gleichgestellt werden kann, und verweisen deshalb sowohl in Betreff der Details der Untersuchung, sowie der numerischen Bestimmungen auf die Originalabhandlung, um so mehr, als sie keine wesentlich neuen Resultate liefert.

Einfluss der Temperatur auf die elektromotorische Kraft.

264 Lindig [3]) erwärmte in zwei Luftbädern zwei durch ein ⌒förmiges Rohr mit einander verbundene Gläser, die mit Kupfervitriollösung, Zink-

[1]) Buff, Pogg. Ann. Bd. LXXIII, S. 505*; Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLI, S. 136*. — [2]) E. Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. [3] T. XLVIII, p. 200*. — [3]) Lindig, Pogg. Ann. Bd. CXXIII, S. 1. 1864*. Arch. Nouv. Sér. T. XXII. p. 136*. Vergl. auch Raoult, Ann. de Chim. et de Phys. [4] T. II, p. 335. 1864*.

vitriollösung oder verdünnter Schwefelsäure gefüllt waren und im ersten Fall Kupferstreifen, in den anderen amalgamirte Zinkstreifen als Elektroden enthielten, welche mit dem Multiplicator eines Spiegelgalvanometers mit sehr langem Drath (12 000 Windungen) verbunden waren. Gegen den Widerstand dieser Drathlänge verschwinden die Widerstandsänderungen in den Gläsern in den meisten Fällen; in anderen konnten sie berechnet werden.

Bei Anwendung von Kupferelektroden in Kupfervitriol, Zinkelektroden in verdünnter Schwefelsäure ergab sich hierbei ein galvanischer Strom, der durch die Flüssigkeit von dem kalten zum warmen Glase strömt. Da nun die Metalle in der Flüssigkeit sich negativ laden, so entspricht dieser Strom einer Abnahme der elektromotorischen Kraft in der erwärmten Lösung. — Bei amalgamirten Zinkelektroden in Zinkvitriollösung wächst diese Abnahme etwas schneller als die Temperatur zunimmt; so entspricht z. B. die Ablenkung des Galvanometerspiegels bei der Temperaturdifferenz $t - t_1$ der Elektroden etwa der Formel $A = 5{,}608\,(t - t_1) + 0{,}0123\,(t - t_1)^2$. Aehnlich verhalten sich Kupferelektroden in Kupfervitriollösung, obgleich hier wegen des Auftretens der Polarisation keine ganz sicheren Resultate zu erzielen sind. — Schwächer ist die Abnahme der elektromotorischen Kraft bei amalgamirten Zinkelektroden in Chlorzinklösung; sie verschwindet fast ganz bei denselben Elektroden in verdünnter Schwefelsäure und ändert sich bei Anwendung nicht amalgamirter Zinkelektroden in Kochsalzlösung in eine Zunahme um.

Dieselben Resultate ergeben sich, wenn man ein Daniell'sches Element aus zwei Gläsern zusammensetzt, die durch einen beiderseits mit Blase geschlossenen Schlauch verbunden sind und die Elektroden in den betreffenden Flüssigkeiten enthalten; und wenn man nun beim Erwärmen des die Zinkelektrode oder die Kupferelektrode enthaltenden Glases die elektromotorische Kraft z. B. nach der Bosscha'schen Methode oder durch directe Messung der elektroskopischen Spannung bestimmt. Demnach ändert sich auch die elektromotorische Kraft beim Erwärmen des ganzen Elementes bei Anwendung von Zinkvitriollösung kaum, sie steigt bei Anwendung von verdünnter Schwefelsäure an Stelle der Zinkvitriollösung mit dem Erwärmen ein wenig (von 8,5° bis 37° etwa von 100 bis 103,6). Es compensiren sich also die Aenderungen der elektromotorischen Kräfte an beiden Erregerplatten fast vollständig.

Aehnliche Resultate hat schon Poggendorff[1]) erhalten, als er zwei einfache galvanische Ketten von Kupfer und amalgamirtem Zink in Kochsalzlösung oder verdünnter Schwefelsäure in entgegengesetzter Stellung hintereinander in den Schliessungskreis eines Galvanometers einfügte. Dasselbe zeigte keinen Ausschlag. Auch beim Erwärmen der einen Kette trat ein solcher nicht hervor. Auch Petruschefsky (l. c. §. 256) fand

[1]) Poggendorff, Pogg. Ann. Bd. L, S. 264. 1840*.

die elektromotorische Kraft des Grove'schen und Daniell'schen Elementes zwischen + 3° und 70° constant.

Nach Crova [1]), der seine Elemente aus Uförmigen Glasröhren bildete, deren Biegung mit feinem Sand gefüllt war und deren Schenkel die Flüssigkeiten und Metallplatten enthielten, soll bei Bestimmung mittelst der Compensationsmethode die elektromotorische Kraft der Daniell'schen Kette mit der Temperaturerhöhung langsam abnehmen, die Kraft einer Kette Zink, Zinkchlorür, Platinchlorid, Platin (= 1,21 *D*) langsam zunehmen, namentlich bei niederer Temperatur; die Kraft der Smee'schen Kette soll dabei constant bleiben.

Einfluss der Temperatur nach Bleekrode [2]).

264a. Zwei mit der gleichen Salzlösung gefüllte Bechergläser, deren eines auf 0° C. erhalten, deren anderes in einem Luftbade erwärmt wurde, sind durch einen rechtwinkligen Heber verbunden. In ihnen stehen Platten von dem Metall der Lösung. Die elektromotorische Kraft dieser Elemente wurde mit Hülfe eines Spiegelgalvanometers mittelst der Fechner'schen Methode (Beobachtung der Ablenkungen unter Einschaltung der Drathrolle eines Inductoriums, also eines sehr grossen Widerstandes) bestimmt. Bei Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, Chlorzink, essigsaurem Silberoxyd wächst mit der Temperaturdifferenz die elektromotorische Kraft ziemlich regelmässig; der Strom geht von der kalten zur warmen Lösung durch ihre Contactstelle. Bei anderen Lösungen, von salpetersaurem Silberoxyd, salpetersaurem Bleioxyd, Cyansilber, Cyankalium, Cyanzink-Cyankalium, Cyankupfer-Cyankalium nimmt der Strom bald auf Null ab und kehrt sich bei grösseren Temperaturdifferenzen um.

265 Die vorliegenden Zahlen zeigen im Allgemeinen eine ziemlich gute Uebereinstimmung. — So ergiebt sich z. B. die elektromotorische Kraft der Grove'schen Kette im Verhältniss zu der der Daniell'schen gleich 100: nach Poggendorff 181,2 bis 167, nach Joule 187, nach Buff 178,7, nach Lenz und Saweljew 192, nach Beetz 170,8, nach Regnauld 173,2, im Mittel also etwa 175 bis 180. Die hier eintretenden Verschiedenheiten können durch Verschiedenheit der Concentration der benutzten Flüssigkeiten bedingt sein.

Bemerkenswerth erscheinen folgende Resultate, die sich aus den Beobachtungen ergeben:

1) Die Bestätigung des elektromotorischen Gesetzes bei Elementen aus zwei Metallen und einer Flüssigkeit durch die Versuche von Poggendorff, §. 247. Auch für die Elemente aus zwei Metallen und zwei Flüssigkeiten gilt nach den Versuchen von Lenz und Saweljew und

---

[1]) Crova, Compt. rend. T. LXVIII, p. 440. 1869*. — [2]) Bleekrode, Pogg. Ann. Bd. CXXXVIII, S. 571. 1869*.

Beetz dasselbe Resultat, ebenso für die Gaselemente. Wir haben schon §. 69 und 75) erwähnt, dass dies dadurch begründet ist, dass in jenen Elementen die elektromotorische Erregung zwischen den beiden einander berührenden Flüssigkeiten gegen die zwischen letzteren und den Metallen häufig klein ist (vgl. indess §. 261, S. 404); und bei den Gaselementen die aus dem Gase gebildeten Oberflächenschichten gewissermaassen als besondere der Spannungsreihe angehörige Körper betrachtet werden könnten.

2) Die bedeutende elektromotorische Kraft der Wheatstone'schen Ketten aus Zink, einer Flüssigkeit und Kaliumamalgam. Dass die Ersetzung des Zinks in der einfachen Kette durch Amalgame, welche in einer Thonzelle befindlich sind, die durch die Kette hervorgerufene Wasserzersetzung in einem in ihren Schliessungskreis eingefügten Zersetzungsapparat bedeutend vermehrt, ist auch von Henrici[1]) beobachtet worden. Die Versuche von Gaugain und Crova liefern gleifalls einen Beleg für die bedeutenden Aenderungen der elektromotorischen Wirkung des Quecksilbers durch Zusatz geringer Mengen Zink.

3) Die geringe Aenderung der elektromotorischen Kraft in diesen Ketten bei bedeutender Veränderung des Gehaltes der Amalgame an Zink oder Kalium (nach Wheatstone §. 248).

4) Die sehr bedeutende elektromotorische Kraft, welche in einzelnen Fällen, bei Anwendung der Kalilauge an Stelle der verdünnten Säuren und Salzlösungen als erregender Flüssigkeit beim Zink, auftritt, und die zuerst von Grove[2]) beobachtet wurde. So steigt z. B. die elektromotorische Kraft der Grove'schen Kette (175 bis 180), wenn die verdünnte Schwefelsäure beim Zink mit Kalilauge vertauscht wird, nach Poggendorff auf 241, nach Joule auf 234, nach Lenz auf 253.

Auch sind die bedeutenden elektromotorischen Kräfte der von Regnauld untersuchten Combinationen mit jodhaltiger Jodkaliumlösung, und besonders der von Beetz untersuchten Ketten Platin-Kalium in Schwefelsäure und Braunstein-Kaliumamalgam in übermangansaurem Kali und Kalilauge zu beachten. Letztere sind wohl die höchsten bis jetzt beobachteten elektromotorischen Kräfte eines Elementes.

5) Die geringe Aenderung, welche die elektromotorische Kraft des Bunsen'schen Elementes bei Ersetzung der die Kohle in demselben umgebenden Salpetersäure durch eine Lösung von Chromsäure erleidet, während bei Vertauschung der Kohle mit Platin (im Grove'schen Element) die elektromotorische Kraft bei Anwendung der Chromsäure statt der Salpetersäure auf etwa $^2/_3$ herabsinkt. Es ist dies ein deutlicher Beweis, dass die Natur des elektronegativen Körpers, auch wenn er selbst bei den in der Säule vorgehenden chemischen Processen gar nicht chemisch angegriffen wird, auf die Grösse der elektromotorischen Kraft vom grössten Einfluss ist. Es wäre wohl möglich, dass hierbei die eigenthümliche,

---

1) Henrici, Pogg. Ann. Bd. LVIII, S. 232. 1843*. — 2) Grove, Compt. rend. T. VIII, p. 569. 1839*.

aber noch nicht hinlänglich bekannte Fähigkeit einzelner Körper, wie Kohle und Platin, den Sauerstoff in der Chromsäure leichter in den activen Zustand überzuführen, vom wesentlichsten Einfluss ist.

6) Die Veränderungen, welche die verschiedene Concentration der Lösungen auf die elektromotorische Kraft ausübt. Dies zeigt sich namentlich bei den Versuchen von Svanberg für das Daniell'sche Element, bei den Versuchen von Regnauld, Raoult und Worm-Müller für verschiedene Combinationen zweier Metalle und zweier Flüssigkeiten, und bei den Versuchen von E. du Bois-Reymond und Worm-Müller für die Flüssigkeitsketten. Die Annahme von Raoult (l. c. §. 257), dass die meist zu beobachtende Zunahme der elektromotorischen Kraft der dem Daniell'schen Element ähnlichen Ketten bei Verdünnung der das positive Metall umgebenden Flüssigkeit, die Abnahme derselben bei Verdünnung der das negative Metall umgebenden Flüssigkeit von einer elektromotorischen Kraft bei Verbindung der gebildeten Salze mit dem umgebenden Wasser herrühre, die um so intensiver sei, mit je mehr Wasser das Salz sich bei seiner Bildung verbindet, möchte doch wohl noch eines besonderen Nachweises bedürfen. Abgesehen von Einflüssen der Polarisation und gelegentlich auch directer Abscheidung von Gasen (z. B. Wasserstoff) durch Einwirkung der Metalle der Elektroden auf die Lösung können diese Aenderungen der elektromotorischen Kraft zum Theil von dem durch die Verdünnung veränderten Verhalten der Flüssigkeiten untereinander bedingt sein.

7) Die eigenthümlichen Umkehrungen der elektromotorischen Erregung zwischen Flüssigkeiten bei Aenderung ihrer Concentration (§. 260 und 261).

8) Die geringe Aenderung der elektromotorischen Kraft der Daniell'schen Kette beim Erwärmen, während doch Erwärmen der einzelnen Abtheilungen derselben eine solche Aenderung hervorruft.

Wir werden auf andere wichtige Beziehungen der elektromotorischen Kräfte der Ketten in dem Capitel „Arbeitsleistungen des Stromes" zurückkommen.

Fünftes Capitel.

Galvanische Elemente.

I. Elemente mit einer Flüssigkeit.

Wir wenden uns jetzt zur Betrachtung der gebräuchlichsten Apparate, welche dazu dienen, einen galvanischen Strom zu erzeugen. — Es sind diese Apparate theils nur aus zwei Metallen combinirt, welche, wie bei den Volta'schen Ketten, in einer Flüssigkeit stehen, theils aus zwei Metallen, welche wie bei den Grove'schen und Daniell'schen Ketten in zwei durch ein poröses Diaphragma von einander getrennten Flüssigkeiten sich befinden. 266

Nach den vorhergehenden Erläuterungen ist es selbstverständlich, dass nur eine Kenntniss der Constanten der Kette, ihrer elektromotorischen Kraft und ihres inneren Widerstandes ein Urtheil über die Leistungsfähigkeit derselben abgeben kann. Leider hat man indess noch bis in die neueste Zeit, also lange nach Aufstellung des Ohm'schen Gesetzes, häufig die „Kraft" einer beliebigen Combination mit der einer anderen verglichen, indem man ohne Weiteres untersuchte, wie viel Wasser beide in gleichen Zeiten zersetzen können. — Dabei wird denn noch ausserdem auf den Elektroden des Wasserzersetzungsapparates durch die an ihnen entwickelten Gase die elektromotorische Kraft der Polarisation erregt, die sich von der der Kette subtrahirt. Dass dergleichen Versuche gar keine sicheren und allgemeinen Schlüsse ziehen lassen und daher nur in einzelnen Fällen einen sehr beschränkten Werth besitzen, braucht nicht weiter ausgeführt zu werden. Wir werden deshalb im Folgenden die derartigen Angaben nicht berücksichtigen, sondern, wo Bestimmungen vorliegen, die elektromotorische Kraft der verschiedenen Combinationen mit der der Daniell'schen Kette D oder der der Grove'schen Kette G vergleichen.

Es ist von Physikern und Technikern eine grosse Anzahl von galvanischen Säulen, manchmal von höchst absonderlicher und unpraktischer Einrichtung construirt worden; häufig auch werden dabei ältere Vorschläge mit ganz geringen constructiven Abänderungen nach mehreren Jahren von Neuem gemacht, oder es wird nur mitgetheilt, in wie colossaler Ausdehnung man Säulen erbaut hat, um Versuche zu wiederholen, die schon mit kleineren Säulen völlig erschöpfend angestellt worden sind. Wir begnügen uns deshalb, die wichtigen und interessanten Einrichtungen der Elemente anzuführen. — Eine Reihe verschiedener Combinationen, von denen viele nicht in die Praxis übergegangen sind, haben wir schon vorläufig bei der Bestimmung der elektromotorischen Kräfte erwähnt.

Wir betrachten zuerst die Elemente aus zwei Metallen in einer Flüssigkeit.

267 In §§. 43 und 54 ist schon die Einrichtung der gewöhnlichen Volta'schen Säule, der zu elektroskopischen Versuchen sehr geeigneten Abänderung derselben in der Pulvermacher'schen Kette, endlich des Volta'schen Tassenapparates erwähnt worden. Man hat diese Apparate, um einen kräftigen und andauernden Strom zu erhalten, in mannigfacher Weise abgeändert.

1) Cruickshank's Trogapparat [1]) (Fig. 139) bestand aus einem Holzkasten mit Seitenfugen, in welche eine Anzahl zusammengelötheter

Fig. 139.

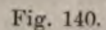


Kupfer-Zink- oder Silber-Zinkplatten einander parallel und mit den Zinkflächen nach derselben Seite gekehrt eingeschoben wurden. Der Trog wurde mit verdünnter Salzsäure und Salpetersäure u. s. f. gefüllt. Die erste und letzte der eingesenkten Platten trugen die Leitungsdräthe. — Es entspricht dieser Apparat unmittelbar der Volta'schen Säule, nur sind die die Flüssigkeit haltenden Tuchscheiben gespart, und die Zusammensetzung ist leichter. Dieser Apparat wurde namentlich von Davy [2]) bei seiner Darstellung der Alkali-Metalle gebraucht. Er hatte dazu 3 Trogapparate von 24 Paaren von Platten von 12″, 100 von 6″ und 150 von 4″ im Quadrat zur Verfügung, die mit Alaunlösung und

[1]) Cruickshank, Nichols. Journ. Bd. IV, S. 223*; Gilb. Ann. Bd. VII, S. 99. 1801*. — [2]) Davy, Phil. Trans. 1808, p. 3*; Gilb. Ann. Bd. XXXI, S. 117. 1809*.

verdünnter Salpetersäure gefüllt waren. — Auch ein grosser Apparat von 600 Plattenpaaren von je 6,3″ Seite, der von Napoleon I. der Pariser Akademie geschenkt wurde, war ähnlich construirt.

Den Volta'schen Tassenapparat ändert man zweckmässig in der Weise ab, dass man die in je zwei benachbarte Gläser tauchenden und oben mit einander verlötheten Kupfer- und Zinkplatten (letztere am besten amalgamirt), an einem Rahmen von Holz befestigt (Fig. 140). Die-


Fig. 140.



ser Rahmen ist vermittelst starker Bänder an einer Walze von Holz aufgehängt, durch deren Drehung die Platten an dem Rahmen in die darunterstehenden mit Flüssigkeit, z. B. verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure, gefüllten Gläser hinabgelassen, und nach Beendigung der Versuche wieder herausgehoben werden können. Ein Sperrhaken verhindert die Walze, ihre jedesmalige Einstellung zu verlassen.

Statt der einzelnen Gläser des Volta'schen Apparates wird in Wilkinson's[1]) Trogapparat ein parallelepipedischer Trog von Holz oder Thon mit parallelen Scheidewänden benutzt. In jede Abtheilung des Troges werden in einiger Entfernung von einander eine Zink- und eine Kupferplatte eingesenkt. — Die Kupferplatte der ersten Abtheilung steht durch einen über die Scheidewand geführten Drath oder ein Blech mit der Zinkplatte der zweiten Abtheilung, die Kupferplatte der zweiten Abtheilung mit der Zinkplatte der dritten u. s. f. in Verbindung. Der Apparat wird mit Salzlösungen, verdünnter Schwefelsäure

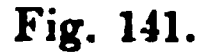
---

[1]) Wilkinson, Tillochs Phil. Mag. Nro. 105; Gilb. Ann. Bd. XXXVI, S. 361. 1810*.

und Salpetersäure gefüllt. Children [1]) hatte einen solchen Apparat von 20 Plattenpaaren von je 4′ Höhe und 2′ Breite, der namentlich die Glüherscheinungen sehr gut zeigte. (Ein 18 Zoll langer, $^1/_{30}$ Zoll dicker Platindrath schmolz durch den Strom desselben in 20 Secunden u. s. f.)

268 Bei einer anderen Reihe von ähnlichen Combinationen suchte man auf verschiedene Weise den Widerstand der einzelnen Elemente zu verringern, so zunächst, indem man direct zwei grosse Kupfer- und Zinkplatten einander gegenüberstellte. Für technische Zwecke gräbt man dergleichen Platten in Kasten voll Sand ein, und begiesst letzteren von Zeit zu Zeit mit verdünnter Schwefelsäure. Man kann hierzu auch Salmiak [2]) und Kochsalzlösung, Harn u. dgl. m. verwenden. — Bei einem einzelnen Plattenpaar genügt es, dasselbe in die blosse Erde zu versenken, und diese zu begiessen. Nachdem sich die Polarisation hergestellt hat, bleiben diese Elemente ziemlich constant.

Man ersetzt in anderen Apparaten die Kupferplatte durch einen unten geschlossenen Cylinder von Kupferblech, den man mit der verdünnten Säure füllt, und setzt einen concentrischen etwas kleineren Cylinder von Zinkblech hinein. Holzstäbe hindern beide Cylinder, sich unmittelbar zu berühren. Beide tragen an Dräthen Quecksilbernäpfe, durch welche die Leitung vermittelt wird.


Fig. 141.



In einer anderen Art geschieht die Verminderung des Widerstandes der Elemente bei Wollaston's [3]) Trogapparat. Eine Kupferplatte *k* wird, wie in Fig. 141, um eine Zinkplatte *z* umgebogen und durch die Holzstäbchen *h h* von ihr getrennt erhalten. Die Blechstreifen *b* und *a* sind mit den Platten *k* und *z* verlöthet. Der Apparat wird in ein Gefäss mit verdünnter Schwefelsäure (1 Theil concentrirte Säure in 10 bis 12 Theilen Wasser) getaucht. — Bei dieser Vorrichtung ist der Widerstand des Elementes gerade die Hälfte von dem eines Elementes, bei dem der Zinkplatte nur von einer Seite eine Kupferplatte von gleicher Grösse gegenübergestellt wird (vergl. Fechner's Versuche §. 92, 8.).

---

[1]) Children, Phil. Trans. 1809, p. 32*; Gilb. Ann. Bd. XXXVI, S. 364*. — [2]) Bagration, Archives T. IV, p. 158*. Institut 1844, p. 65*. — [3]) Wollaston, Thomson's Journ. 1815. Bd. VI. S. 209*; Gilb. Ann. Bd. LIV, S. 1, 1816*.

Den ersten der so construirten Apparate hatte Wollaston aus
em flachgedrückten Fingerhut gebildet, dessen Boden er entfernt hatte,
in den er ein Zinkplättchen von $^3/_4$ Quadratzoll Oberfläche mittelst
ellack eingekittet hatte. Mit den Platten standen zwei Platindräthe
erbindung. Wurden diese durch einen sehr dünnen Platindrath von
Zoll Dicke mit einander verbunden, und der Apparat in Wasser
$^1/_{50}$ Schwefelsäure getaucht, so erglühte der dünne Drath.

Zur Ersparniss der Gläser kann man auch die um die Zinkplatte
gte Kupferplatte zu einem viereckigen Kasten (Fig. 141) verlöthen,
en man die Flüssigkeit direct hineingiesst, und die Zinkplatte hinein-
gen. Vermittelst einiger daran befestigter Holzleisten kann man be-
en, dass sie den kupfernen Kasten nirgends metallisch berührt. An
Kasten und die Zinkplatte werden die Leitungsdräthe angelöthet.

Die Elemente von Oersted[1]) bestehen analog aus zwei concen-
hen, am Boden verlötheten Cylindern C von Kupferblech (Fig. 142).
Zwischenraum der beiden Cylinder wird mit Flüssigkeit gefüllt, und
iesen ein Zinkcylinder Z hineingehängt, der indess die Kupfercylin-

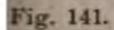


Fig. 141. Fig. 142. Fig. 143.



nirgends berührt. Die Cylinder tragen bei b Quecksilbernäpfe, in
che die Leitungsdräthe eingelegt werden.

Eine noch bedeutendere Verringerung des Widerstandes ist bei dem
parat von Schmidt[2]) erreicht, wo die neben einander befestigten
pfer- und Zinkplatten in die Formen Z und K (Fig. 143) gebracht
den. Die Theile ZZ_1 der Zinkplatte sind ausser der Flüssigkeit mit
nder leitend verbunden. Der Widerstand dieses Elementes wäre nur
Sechstel von dem eines Elementes, dessen Kupfer- und Zinkplatte die
sse Z_1 besässen und in demselben Abstand, wie die gebogenen Platten
nd K, einander gegenüberständen.

Noch bedeutender ist die Verminderung des Widerstandes in den
lorimotoren und Deflagratoren von Offershaus[3]) und Hare[4])
g. 144), bei denen zwei parallele Platten von Messing und Zink,

[1]) Oersted, Schwgg. J. Bd. XX, S. 209. 1818*. — [2]) G. G. Schmidt, Gilb. Ann.
LXXII, S. 2, 1822*. — [3]) Offershaus, Gilb. Ann. Bd. LXIX, S. 198. 1821*. —
Hare, Annals of Phil. Nro. 5, T. I, p. 829*; Ann. de Chim. et de Phys. T. XX,
14. 1822*; Gilb. Ann. Bd. LXXI, S. 126*.

oder besser von Kupfer und Zink um einen Holzcylinder in einer Spi
zusammen aufgewickelt sind. Ein zwischen beide Bleche gelegter Tu
streifen oder Holzstäbchen hindern die metallische Berührung der Pl



Fig. 144.

ten. Man senkt diese Spirale von zwei Bl
in Gefässe mit verdünnter Säure. Man kan
leicht Elemente erhalten, bei denen die Oberflä
der Platten 40 bis 50 Quadratfuss beträgt.
Wegen des geringen Widerstandes eignen
diese Apparate besonders zu Versuchen, wo
ausser der Säule nur geringe Widerstände
überwinden sind, z. B. zum Glühen von
dickeren Dräthen, daher der Name.

Man kann leicht eine Anzahl der beschri
nen Elemente hinter einander und neben ei
der verbinden. Um bequem eine beständig in
Art verbundene Elementenreihe in Thätig
setzen zu können, hängt man die Metallpl
oder Spiralen, ähnlich wie dies in Fig. 139
den einfachen Volta'schen Elementen geschehen ist, an Holzleisten,
denen man die Elemente in den die Flüssigkeit enthaltenden Gläsern
ben und senken kann.

Derselbe Zweck ist erreicht bei den von Faraday [1]) constru
ten Säulen (Fig. 145), bei denen eine Reihe von Elementen mit d

Fig. 145.



Fig. 146.



pelten Kupfer- und Zinkplatten K und Z durch Holzleisten an einan
festgehalten werden. Je zwei dieser Elemente sind durch gefirnis
Papier P von einander geschieden. Man senkt eine solche Säule di
in einen viereckigen Holz- oder Porcellantrog voll verdünnter Säure.
Wenngleich hier die einzelnen Elemente in der Flüssigkeit nicht v
ständig von einander getrennt sind, so ist doch die Ausgleichung der
denselben erregten galvanischen Ströme durch die das Papier zwisc
ihnen umspülende Flüssigkeit nicht so bedeutend, dass man nicht k
tige Ströme durch dieselben erhalten könnte. Eine stärkere Wirk
erhält man indess, wenn man die Elemente statt durch Papier, du
Glasplatten von einander trennt [2]).

[1]) Faraday, Exp. Res. Ser. X, §. 1124. 1835*. — [2]) Van Melsen, Inst. 1841. p. 1

Die Säule von Young[1]) (Fig. 146) ist eine Veränderung der
raday'schen, bei der nicht nur die Kupferplatten, sondern auch die
ıkplatten doppelt sind. Auch hier werden die Elemente durch Holz-
ten aneinander gehalten.

In all diesen Combinationen beträgt die elektromotorische Kraft
es Elementes Kupfer-Zink (letzteres nicht amalgamirt), in verdünnter
ıwefelsäure von etwa 2 Proc. Gehalt an concentrirter Säure, ungefähr
2 von der der Daniell'schen *D*, oder 0,47 von der der Grove'-
en Säule *G*; bei Anwendung von Kochsalzlösung 0,67 *D* oder 0,38 *G*
rgl. §. 247).

Bei allen bisher beschriebenen Elementen bildet Zink das elektro- 269
sitive Metall. Bei der Anwendung von verdünnten Säuren, z. B. von
rdünnter Schwefelsäure, als erregender Flüssigkeit ist man dabei dem
belstande ausgesetzt, dass das Zink sich in der umgebenden Säure
flöst, ohne dass diese Auflösung unmittelbar zur Elektricitätserregung
iträgt. Sturgeon[2]) hat deshalb das Zink amalgamirt, nachdem schon
emp[3]) flüssiges Zinkamalgam benutzt hatte. Man reibt dazu
lecksilber auf die vorher mit verdünnter Schwefelsäure gereinigten
nkplatten mittelst eines Leinwandlappens oder einer Bürste[4]), oder
ncht dieselben in ein Gefäss, welches am Boden Quecksilber und dar-
er concentrirte Salzsäure enthält, so dass die Platten die Oberfläche
s Quecksilbers berühren[5]). Die Amalgamirung geschieht dann in eini-
n Minuten. Auch kann man die Zinkplatten mit einer sauren Lösung
n Quecksilberchlorid (erhalten durch Lösen von 200 Grm. Quecksilber in
00 Grm. Königswasser und Zusatz von 1000 Grm. Salzsäure) bestrei-
en[6]). Hat man das Zink von dem anderen Metall durch eine poröse
onwand getrennt, so kann man auch auf den Boden der das Zink ent-
tenden Abtheilung ein wenig Quecksilber giessen; das Zink bleibt
ın amalgamirt[7]). Das in der Kette angewandte amalgamirte Zink
; sich nicht ohne Weiteres in verdünnten Säuren, sondern nur durch
ı mit der Erzeugung des galvanischen Stromes unmittelbar verbunde-
ı chemischen Process. Zugleich steigert sich die elektromotorische
ıft bei Anwendung von amalgamirtem Zink gegen die bei gewöhn-
em Zink in verdünnter Schwefelsäure (von 2 Proc. Gehalt) erhaltene,
etwa 0,12 *D* und 0,07 *G* wie sich aus Poggendorff's Versuchen
247) berechnen lässt. — Wendet man Lösungen von Kochsalz, Sal-
k u. s. f. an, so braucht das Zink nicht amalgamirt zu sein.

---

1) Young, Phil. Mag. [3] Bd. X, S. 241. 1837*; Pogg. Ann. Bd. XL, S. 624*. —
Sturgeon, Researches 1830; auch Warren de la Rue, Phil. Mag. [3] Vol. X,
44. 1837*; Pogg. Ann. Bd. XL, S. 628*. — 3) Kemp, Sturgeon's Annals of Elektr.
. — 4) Masson, Ann. de Chim. et de Phys. T. LX, p. 334. 1835. — 5) Liebig, Ann.
hem. u. Pharm. Bd. XXIX, S. 111. 1839*. — 6) Bergeat, Compt. rend. T. XLVII, p. 273.
3*. Gibsone, Dingl. Journ. Bd. CLXXIX, S. 325. 1866*. Polyt. Centralbl. 1865,
080; 1866, S. 349*. — 7) Vergl. auch Demance, Compt. rend. T. LXV, p. 1086.
7*. Dingl. Journ. Bd. CLXXXVII, S. 473. 1868*. von Waltenhofen, Dingl.
n. Bd. CLXXXVIII, S. 282. 1868*.

270 Der Hauptübelstand indess bei allen Kupferzinkelementen ist, dass sich bei Herstellung der Schliessung durch den chemischen Process auf der Kupferplatte nach und nach Wasserstoff abscheidet, und dadurch eine, der ursprünglichen entgegenwirkende elektromotorische Kraft, die schon erwähnte elektromotorische Kraft der Polarisation erzeugt wird, die sehr bald die Intensität der Ströme wesentlich vermindert. — Wir werden die Polarisation erst später in einem besonderen Capitel abhandeln.

Man kann die Polarisation ein wenig vermindern und die Ketten etwas constanter herstellen, wenn man nach Poggendorff [1]) die Kupferplatten mit einem pulverförmigen Ueberzug von metallischem Kupfer versieht, indem man sie als Erregerplatte in einer Daniell'schen Kette braucht, deren Kupfervitriollösung sauer ist, oder indem man je zwei derselben in verdünnte Schwefelsäure stellt und oft hin- und hergehende Ströme eines Inductionsapparates durch sie hindurch leitet. — Dieselbe Verstärkung der Wirkung wird erreicht, wenn man die Kupferplatten in Salpetersäure taucht und gleich darauf in Wasser abspült, oder sie an der Luft erhitzt, bis die erscheinenden Farben verschwinden.

In der Smee'schen [2]) Kette wird eine gleiche Verstärkung der Wirkung erreicht, indem man das Kupfer mit Platten von platinirtem Platin, oder billiger von platinirtem Silber vertauscht, und mit Zink, z. B. wie in den Wollaston'schen Elementen combinirt. Die Wirkung ist viel stärker und andauernder als bei blanken Platinplatten. Man kann das platinirte Silber durch platinirtes Eisen [3]) ersetzen, welches man darstellt, indem man eine Eisenplatte in eine saure Lösung von Platin in Königswasser eintaucht. Die elektromotorische Kraft des Elementes ist bei Anwendung gewöhnlicher lufthaltiger verdünnter Schwefelsäure 0,69 D, bei ausgekochter Säure 0,59 D (§. 257).

Amalgamirtes Eisen (erhalten durch längeres Reiben von Eisenplatten mit Sandpapier unter allmählichem Hinzubringen einzelner Quecksilbertropfen und verdünnter Schwefelsäure, oder durch Eintauchen in Quecksilberlösung, oder in Quecksilber, welches mit verdünnter Säure übergossen ist) [4]), soll nach Münnich [5]) in der Smee'schen Kette das platinirte Silber ohne grosse Verminderung der elektromotorischen Kraft ersetzen.

In den Elementen von Roberts [6]) ist das Kupfer durch Eisen ersetzt. Diese Elemente sind von Sturgeon in grösserem Maassstabe ausgeführt, indem er gusseiserne Töpfe von 10 Zoll Höhe und 3 Zoll Durch-

[1]) Poggendorff, Pogg. Ann. Bd. LI, S. 384. 1840*. — [2]) Smee, Phil. Mag. Bd. XVI, S. 315. 1840*. Pogg. Ann. Bd. LI, S. 375*. — [3]) Paterson, Mech. Mag. Bd. XXXIII, S. 20; Repert. Bd. VIII, S. 3*. — [4]) Poggendorff, Pogg. Ann. Bd. L, S. 263. 1840*. — [5]) Münnich, Pogg. Ann. Bd. LXVII, S. 361. 1846*. Amalgamirt man das Eisen nach Böttger durch Erhitzen des Eisens in Porcellangefässen mit 12 Thln. Quecksilber, 1 Thl. Zink, 2 Thln. Eisenvitriol, 12 Thln. Wasser, 1½ Thln. Salzsäure, so überzieht es sich nur mit Zinkamalgam. — [6]) Roberts, Phil. Mag. Bd. XVI, S. 142. 1840*. Pogg. Ann. Bd. XLIX, S. 532*.

messer mit verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. Schwefelsäurehydrat auf 8 Thle. Wasser) füllte und amalgamirte Zinkcylinder hineinhängte. Dellmann [1]) wendet zu diesen Elementen verdünnte Salzsäure an. Die Zinkcylinder werden, zur Verhinderung von Nebenschliessungen, mit Papier umwickelt, welches oben und unten in sie hinein gebogen wird. — Die Elemente von Roberts geben bei kurzen Leitungen einen stärkeren Strom als gleich grosse Zink-Kupferelemente mit derselben Flüssigkeit; ebenso, wenn man die verglichenen Elemente mit Kochsalzlösung oder verdünnter Salpetersäure füllt [2]). Bei längeren Leitungen kehrt sich das Verhältniss um. Da nach den Messungen von Poggendorff (§. 247) die elektromotorische Kraft von amalgamirtem Zink und Eisen in verdünnter Schwefelsäure nur $\frac{10,12}{10,12 + 7,86}$ also etwa $^5/_9$ von der zwischen amalgamirtem Zink und Kupfer in derselben Säure vor Eintritt der Polarisation ist, so kann dieses Ueberwiegen der Zinkeisen-Kette nur daher rühren, dass bei grösseren Intensitäten der erzeugten Ströme (also bei kürzeren Leitungen) die Polarisation durch die Abscheidung des Wasserstoffs auf dem Eisen in ihnen geringer ist, als in den Zinkkupfer-Ketten. Die von Böttger [3]) vorgeschlagene Kette, Zink-Antimon, verdünnte Schwefelsäure, hat eine $\frac{16,89}{15,52} = 1,09$ mal stärkere elektromotorische Kraft, als die einfache Kupfer-Zinkkette; ebenso wirkt in letzterer Magnesium stärker als Zink [4]).

271 Bei einer anderen Reihe von Combinationen zweier Metalle mit einer Flüssigkeit sucht man den polarisirenden Wasserstoff auf diese oder jene Weise zu vernichten und dadurch die Wirkung der Ketten zu verstärken und constant zu erhalten.

So wird die Wirkung der Kupfer-Zinkketten constanter, wenn man nach Fechner [5]) die Kupferplatten auf der der Zinkplatte zugekehrten Seite mit Salmiaklösung, oder, indess weniger vortheilhaft, mit Schwefelleber bestreicht, und sie dann einige Stunden an der Luft liegen lässt. Es bildet sich hierbei eine Schicht von basischem Chlorkupfer oder Schwefelkupfer, welches sich allmählich in der umgebenden Flüssigkeit, Salmiaklösung oder verdünnter Säure löst, und eine Schicht von Kupferlösung um die Kupferplatte herstellt. Statt der Abscheidung von Wasserstoff wird dann durch den galvanischen Process Kupfer aus dieser Lösung auf der Kupferplatte niedergeschlagen.

Noch besser erreicht man die Entfernung des Wasserstoffs, wenn man direct eine oxydirende Flüssigkeit als Erreger anwendet.

---

[1]) Dellmann, Schlömilch's Zeitschrift, Bd. VI, S. 287; Bd. X, S. 86. Carl's Repert. Bd. I, S. 63. 1866*. — [2]) Poggendorff, l. c. §. 247*. — [3]) Böttger, Zeitschrift des Frankfurter Vereins 1867*. — [4]) Bultingk, Compt. rend. T. LXI, p. 585. 1863*. Dingl. Journ. Bd. CLXXVIII, S. 360*. — [5]) Fechner, Maassbestimmungen, S. 62, 1831*.

Es wirken deshalb schon nach den alten Angaben von Davy[1]) Säulen, die mit verdünnter Salpetersäure aufgebaut sind, durch welche der Wasserstoff oxydirt wird, anhaltender und kräftiger. — Auch kann man, wie in den Ketten von Warren de la Rue[2]), Kupfervitriollösung benutzen. Hierbei ist freilich die ursprüngliche elektromotorische Kraft der Kette kleiner, als bei Anwendung von verdünnter Schwefelsäure, indess die dieselbe vermindernde Polarisation viel geringer. Dabei scheidet sich aber auch auf dem Zink metallisches Kupfer ab, welches zwar ebenso wenig, wie der allmählich gebildete Zinkvitriol, die Wirkung der Kette beeinträchtigen soll[3]), indess jedenfalls mit der Zinkplatte secundäre Elemente erzeugt, deren Ströme die Auflösung der Zinkplatte sehr beschleunigen, ohne dass dies der eigentlichen Stromerzeugung zu Statten käme.

Die Kette von Fyfe[4]), in der das Zink durch Eisen ersetzt ist, und die ein Gemenge von Kupfervitriollösung, Salpeter und Seesalz enthält, leidet an demselben Uebelstand und wirkt nicht stärker.

Ebenso die Kette von Desbordeaux[5]), bestehend aus Zink-Kupfer in einem Gemenge von Zinkvitriol, Kupfervitriol und verdünnter Schwefelsäure.

Auch in der Kette von Torregiani[6]), zusammengesetzt aus Blei und Kohle in einer Lösung von essigsaurem Alkali, dürfte sich an der Kohle Blei abscheiden. Es sollte hier das gebildete kohlensaure Bleioxyd verwerthet werden.

In den Elementen von Kemp [vergl. Wheatstone[7]) §. 248] ist das amalgamirte Zink direct durch Zinkamalgam ersetzt. Dasselbe befindet sich in einem kleinen Cylinder von porösem Thon von 1 Zoll Tiefe und $^3/_4$ Zoll Durchmesser, welcher in einer Lösung von Kupfervitriol steht und daselbst von einem Kupfercylinder umgeben ist. — Die Lösung dringt durch den Thoncylinder zum Amalgam. Der Widerstand dieser Elemente ist bedeutend, und die Polarisation nicht völlig vermieden; auch ändert sich die elektromotorische Kraft bei Anwendung verschieden dichter Cylinder (§. 254).

Bei Anwendung von Chromsäure in den Zink-Kupferelementen ist die elektromotorische Kraft $^2/_3$ von der der Grove'schen Kette, oder 1,2 von der von Zink-Kupfer in verdünnte Schwefelsäure. Der polarisirende Wasserstoff wird auch hier nicht vollständig vernichtet, die Säule ist nicht constant[8]).

In der Kette von de la Rive ist das Kupfer durch Bleisuperoxyd ersetzt. Dasselbe wird gepulvert in einen Cylinder von porösem Thon

---

[1]) Davy, Gilb Ann. Bd. VIII, S. 11. 1801*. — [2]) Warren de la Rue, Phil. Mag. Bd. X, S. 244. 1837*; Pogg. Ann. Bd. XL, S. 628*. — [3]) Van der Boon Mesch, Bullet. des sc. phys. du Néerl. 1839, p. 420*; Repertorium Bd. VIII, S. 2*. — [4]) Fyfe, Phil. Mag. [3] Bd. XI, S. 145, 1837*; Pogg. Ann. Bd. XLIII, S. 228*. — [5]) Desbordeaux, Inst. 1844. S. 258; Mech. Mag. Bd. XLI, S. 237*. — [6]) Torregiani, Compt. rend. T. LXII, p. 851. 1866*. — [7]) Kemp, Edinb. Journal. October 1828; Wheatstone, Phil. Transact. 1843. S. 309*; Pogg. Ann. Bd. LXII, S. 511*. — [8]) Poggendorff, Pogg. Ann. Bd. LVII, S. 110. 1842*.

ıgestampft, welcher in verdünnte Schwefelsäure gestellt wird. Ein linder von amalgamirtem Zink umgiebt den Thoncylinder. In das peroxydpulver wird ein Platinblech eingesetzt, an welches oben ein itungsdrath von Kupfer angelöthet wird. Auch hier ist wohl die larisation nicht ganz vernichtet [1]).

Blanc [2]) schüttet in einem Glase auf Schwefelpulver Salzwasser. In s Schwefelpulver taucht ein verkupferter Bleistab. Derselbe ist mit ıer isolirenden Schicht an seinem oberen, durch das Salzwasser gehenden ıeile bedeckt. In dem Salzwasser befindet sich oberhalb ein Zinkcylinder, r das Schwefelpulver nicht berührt. Ist die Kette geschlossen, so verıdet sich das an der Kupferoberfläche auftretende Natrium mit Schwefel Schwefelnatrium und es wird aus dem Lösungswasser nur wenig Wasserıff abgeschieden, der auch zum Theil sich noch mit dem Schwefel zu hwefelwasserstoff verbindet. Die Kette ist deshalb viel constanter, als ıne Anwendung des Schwefels. Die Kupferoberfläche überzieht sich .bei mit Schwefelkupfer. Bei Anwendung von verdünnter Schwefelsäure ı Stelle der Kochsalzlösung kann diese verstärkende Wirkung des hwefels nicht auftreten; auch zeigt sie sich nicht, wenn die verkupferte .eiplatte durch eine Platin-, Eisen- oder Silberplatte ersetzt ist [3]).

Endlich wendet Duchemin auch Lösung von Pikrinsäure an, die it einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt ist [4]).

In den Ketten hat man das Kupfer auch durch Cylinder von Coaks- 272 ıhle ersetzt, wie sie in den Bunsen'schen Elementen gebraucht werden. an hat diese Cylinder in einem Glase voll verdünnter Schwefelsäure ($^1/_{10}$) t dem amalgamirten Zinkcylinder umgeben oder einen Zinkcylinder von r Fig. 153 S. 431 gezeichneten Form in einen Kohlencylinder (vgl. Fig. 163 443) gestellt, um dessen oberen Rand ein mit dickem Guttaperchaerzug versehener Kupferring mit Leitungsdrath fest gepresst wurde. ın Zink- und Kohlencylinder hat man durch zwischengestellte Glasstäbe er durch einen Cylinder von porösem Thon getrennt. Der Strom ist bstverständlich nicht constant. Indess eignen sich diese Elemente gut · praktische Zwecke, bei denen eine geringe Stromintensität genügt d die Schliessung nur gelegentlich auf kurze Zeiten hergestellt wird, B. bei elektrischen Glockenzügen. Die Polarisation verschwindet nn zum Theil während der Zeit der Oeffnung der Kette. Es entwickelt h aus den Kohlen in Folge ihres Schwefelgehaltes reichlich Schwefelsserstoffgas. Der Strom ist constanter, wenn man die Kohlencylinder r dem Gebrauche mit Salpetersäure tränkt und sie einen halben Tag der Luft stehen lässt [5]) (vgl. §. 281).

---

[1]) De la Rive, Archives T. III, p. 112. 1843*. — [2]) Blanc, Compt. rend. T. , p. 656. 1865*; Mondes T. VII, p. 652*. — [3]) Matteucci, ibid. Archives Nouv. Sér. XXIII, p. 26*. — [4]) Duchemin, Compt. rend. T. LXIV, p. 760. 1867*. — [5]) Bötter, Pogg. Ann. Bd. XCIX, S. 233 1856*; Frankfurter Jahresber. 1854 bis 55*.

Statt der verdünnten Schwefelsäure verwendet Böttger[1]) auch ein festes Gemenge gleicher Theile Kochsalz und Bittersalz, welches er mit einer concentrirten Lösung beider Salze tränkt.

Man hat auch die massiven Kohlenprismen in diesen Elementen durch Coaksstücke ersetzt, die in einen Cylinder von porösem Thon geschüttet wurden, und in die man einen Metalldrath hineinsenkte. Die Kette ist auch so nicht constant[2]).

Walker[3]) überzieht die Bunsen'sche Kohle zu ihrem Gebrauch in den einfachen, mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten Kohle-Zinkelementen mit Platin, indem er sie einige Zeit als negative Elektrode in einer Lösung einiger Krystalle von Chlorplatin in einem Gemenge von 1 Thl. Schwefelsäure in 10 Thln. Wasser verwendet.

273 In den Zinkkohleketten hat man gleichfalls die Flüssigkeit durch Chromsäurelösung ersetzt. Die Form, welche man den derartigen Elementen jetzt häufig giebt, ist folgende:

Ein Glas (Fig. 147) ist mit einem Deckel bedeckt, der zwei Messingfassungen trägt. Jede derselben trägt eine Klemmschraube und durch jede geht ein viereckiger Messingstab, von denen der eine in einer ringförmigen Fassung eine Platte von Coakskohle, der andere eine etwa $^1/_4$ so grosse Platte von amalgamirtem Zink trägt. Die unteren Theile der Messingstäbe, sowie die an sie befestigten Fassungen zum Tragen der Platten sind mit Guttapercha überzogen. Das Glas wird mit einer Lösung von Chromsäure (s. §. 273 a.) gefüllt. Beim Gebrauch senkt man die Zinkplatte in die Lösung und hebt sie nach demselben an dem sie tragenden Stabe wieder heraus. Durch die Klemmschrauben an den Fassungen kann man mehrere Elemente neben- oder hinter einander verbinden.

Fig. 147.



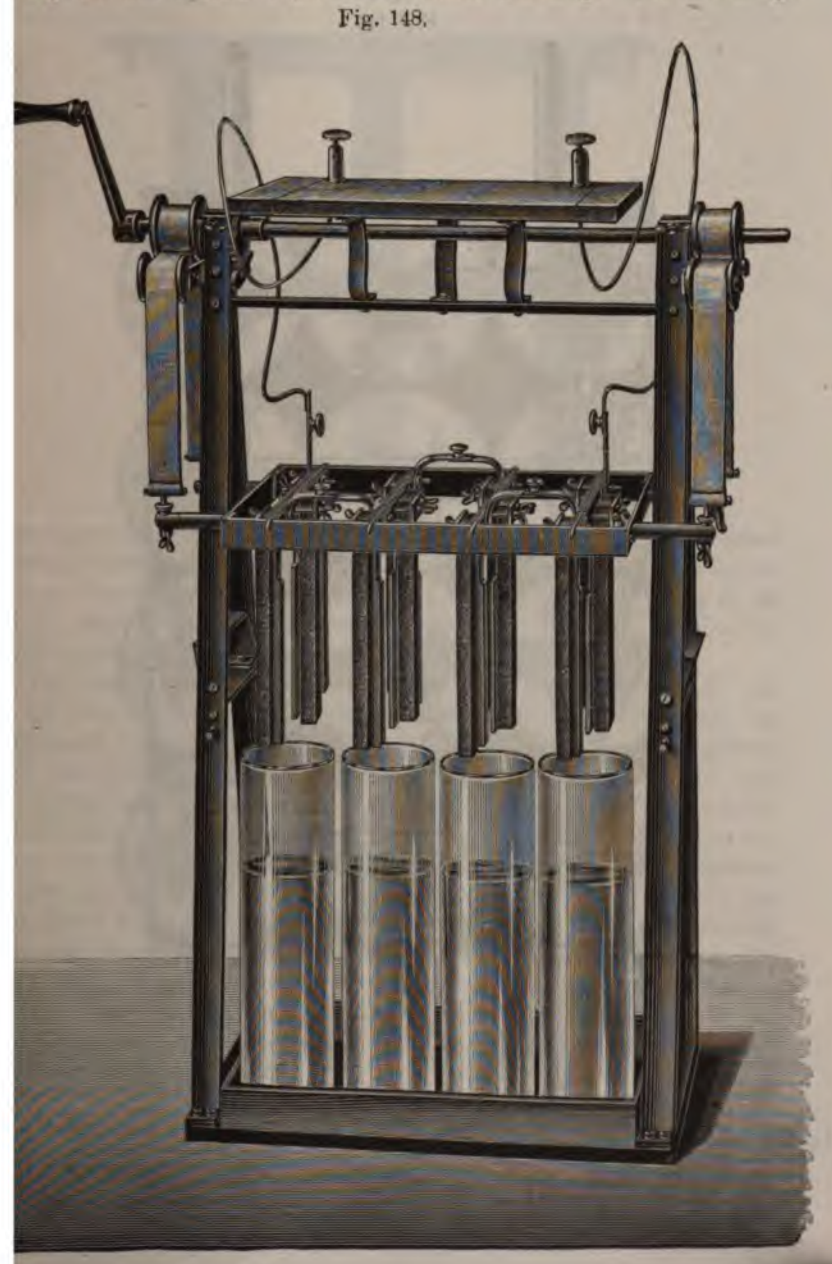
Häufig setzt man auch zwei parallele Kohlenplatten, die unten durch einen schmalen Streifen Kohle verbunden sind, zu einem U förmigen Stück zusammen, in dessen inneren Raum, ähnlich wie bei den Wollaston'schen Elementen (§. 268), die amalgamirte Zinkplatte eingeschoben wird. — Die Elemente liefern bei kurz andauerndem Gebrauch und bei Erzeugung nicht zu dichter Ströme recht constante Wirkungen.

273a Bunsen füllt in seiner neuen Chromsäurekette[4]), Fig. 148 und Fig. 149, eine Anzahl von Gläsern von etwa 2 Liter Inhalt mit einer

[1]) Böttger, Dingl. Journ. Bd. CLXXXVIII, S. 399. 1868*; Mondes T. XVI, p. 395. 1868*. — [2]) v. Leuchtenberg, Dingl. Journ. Bd. XCVIII, S. 25. 1845*. — [3]) Walker, Phil. Mag. [4] Vol. XVIII, p. 73. 1859*; Archives Nouv. Sér. T. V, p. 362*. — [4]) Nach einer Originalmittheilung*.

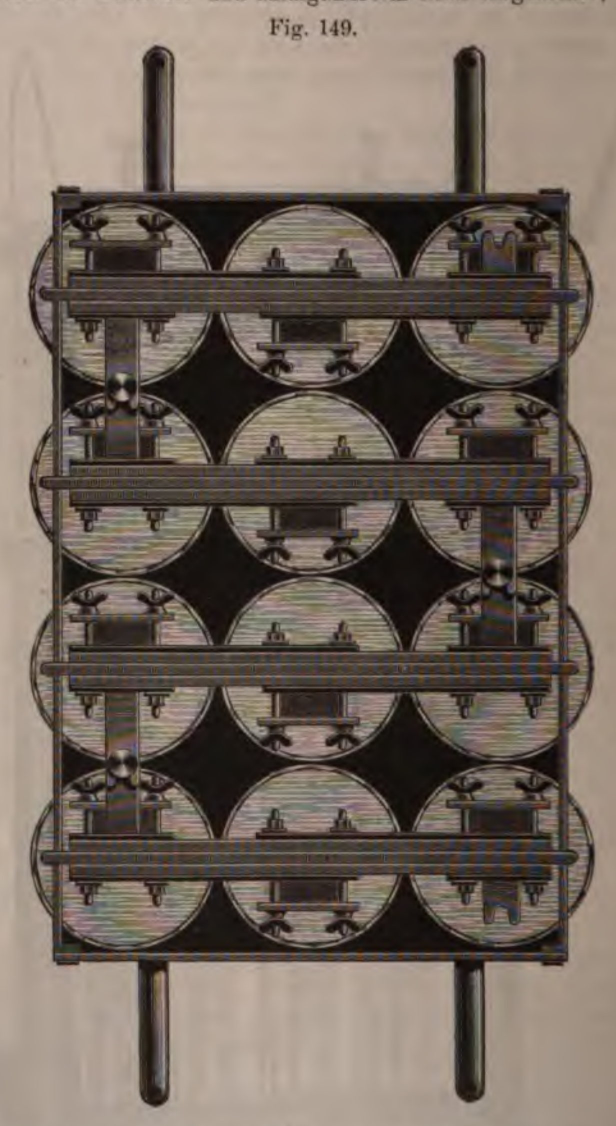
ung, die für die Füllung von 40 Zellen 6,182 Kilogramm gepulvertes pelt chromsaures Kali enthält, zu denen man 6,282 Liter Schwefelrehydrat und sodann 60,47 Liter Wasser hinzufügt. Die Mischung

Fig. 148.



enthält mehr Schwefelsäure, als zur Bildung von Chromalaun bei der Reduction der Chromsäure erforderlich ist. In die Gläser werden Paare von Platten von Gaskohle und amalgamirtem Zink eingesenkt, welche in

Fig. 149.



ganz ähnlicher Weise, wie die Kupfer- und Zinkplatten des Apparates (Fig. 139) an einem Rahmen befestigt sind, mit dem sie nach dem Gebrauch aus der Säure herausgehoben werden können (Fig. 150). An die Zinkplatten der einzelnen Elemente sind Bügel von Kupferblech gelöthet,

deren vordere Enden zugleich mit dem oberen Ende der Kohlen der nächstfolgenden Elemente gegen den tragenden Rahmen durch Metall-

Fig. 150.



schienen gegengedrückt werden, welche mittelst zweier seitlicher Schrauben an dem Rahmen festgeschraubt werden. Die Bügel sind in der Mitte durchbrochen, daselbst aufgeschlitzt und durch Metallschrauben, welche in die Schlitze eingesetzt sind, zusammengeschraubt, so dass man so eine beliebige Anzahl von Elementen mit einander verbinden kann.

Die elektromotorische Kraft dieser Kette ergiebt sich zu 2,30 von der der Daniell'schen Kette; während die elektromotorische Kraft der schwächeren Chromsäurekette von Bunsen (§. 284) nur etwas grösser (1,85) als die der mit Salpetersäure geladenen Bunsen'schen und der Grove'schen Kette (1,80) ist. — Die etwa nöthig werdende wiederholte Amalgamation der Zinkbleche geschieht nach dem Herausheben der Platten aus der Säure einfach, indem man von unten ein mit Quecksilber gefülltes viereckiges Glasgefäss einmal über sie hinüberschiebt. — Die Kette liefert Anfangs einen recht constanten Strom. Nimmt derselbe ab, so genügt einmaliges Herausheben der Platten aus der Säure und baldiges Wiedereinsenken zur Wiederherstellung der früheren Intensität. Die Säule dürfte sich also namentlich bei Vorlesungsversuchen, z. B. zur Herstellung des Lichtbogens, wenn man denselben nicht zu lange verwenden will, sehr gut eignen.

Eine andere recht constante Kette ist von Leclanché[1]) construirt. **273 b** Derselbe umgiebt die Zinkplatte mit concentrirter Salmiaklösung, senkt

[1]) Leclanché, Mondes T. XVI, p. 532. 1868*; Dingl. Journ. Bd. CLXXXVI, S. 270. 1867*; Bd. CLXXXVIII, S. 96. 1868*.

in dieselbe einen porösen Thoncylinder, der zur Hälfte mit derselben Lösung gefüllt und sodann völlig mit nadelförmigen Stücken von Mangansuperoxyd erfüllt wird, so dass letztere stets feucht sind. In den Thoncylinder wird eine Kohlenplatte gesenkt. Die Kette stösst Anfangs viel Ammoniakdämpfe aus, ist indess sehr constant, wenn sie nicht zur Erzeugung zu dichter Ströme verwendet wird.

Sinsteden[1]) ändert das Leclanché'sche Element in der Weise ab, dass er 2 bis 3 Retortenkohlenplatten, die an den Wänden eines cylindrischen Steintopfes stehen, durch keilförmige Coaksstückchen zu einem festen Ringe verbindet und in die eine Platte von oben ein Loch bohrt, in das ein $2^1/_2$ Zoll langes, $^1/_{16}$ Zoll dickes Stück reinen Silbers eingepresst ist. Dieser Silberdrath ist mit einem um den Topf oben umgelegten Kupferdrath verlöthet, von dem die Leitung weiter geführt ist. In den Topf wird ein Thoncylinder gestellt, dessen oberer Rand auf $^1/_2$ Zoll mit Wachs und Colophonium getränkt ist, und der Zwischenraum zwischen den Coakskohlen und dem Thoncylinder mit einem Gemisch von kleinen Stücken Retortenkohle und Braunsteinpulper erfüllt, die mit Salmiaklösung benetzt werden. In den Thoncylinder kommt ein Zinkkolben und Salmiaklösung. Das Ganze ist von einem Steingutdeckel bedeckt, durch den die am Zinkkolben befestigte Schraubenklemme hindurch geht.

Nach Leclanché[2]) ist die elektromotorische Kraft seines Elementes 1,382, nach Hitzig[3]) 1,5, nach J. Müller[4]) 0,896, nach Beetz[5]) nach längerem Gebrauch 1,167 von der des Daniell'schen Elementes. Ohne Anwendung von Braunstein hat das Element nach Müller nur etwa 0,51 der elektromotorischen Kraft des Daniell'schen Elementes, so dass derselbe in der That depolarisirend oder direct als Stromerreger wirkt. Nach längerem Gebrauch verliert derselbe seine Wirkung zum Theil; es finden sich dann in der Kette glasglänzende Krystalle von Chlorzinkammon[6]), die sich auf die Zinkstäbe und Diaphragmen ansetzen und den Leitungswiderstand der Kette schnell vermehren. Zusatz von verdünnter Salzsäure hindert das Anschiessen derselben.

273 c Auch durch beständiges Erneuern der Flüssigkeit an dem negativen Elektricitätserreger der Elemente kann man den Strom constanter herstellen, indem dann die an jenem auftretenden polarisirenden Gase wenigstens theilweise fortgeschafft werden. Fabre de Lagrange[7]) befestigt deshalb einen Cylinder von Segeltuch in einem unten durchbohrten Gefäss (einem Blumentopf), setzt ausserhalb des Cylinders den amalgamirten Zinkcylinder in verdünnte Schwefelsäure, und in denselben einen Kohlen-

---

1) Sinsteden, Pogg. Ann. Bd. CXXXVII, S. 296 1869*. — 2) Leclanché, Dingl. Journ. Bd. CLXXXVIII, S. 97. 1868*. — 3) Hitzig, Berl. klinische Wochenschrift 1867. Nro. 48. — 4) Müller, Pogg. Ann. Bd. CXL, S. 308. 1870*. — 5) Beetz, Pogg. Ann. Bd. CXLII, S. 585. 1871*. — 6) Priwoznik, Pogg. Ann. Bd. CXLII, S. 467. 1871*. — 7) Fabre de Lagrange, Compt. rend. T. XXXIV, p. 533. 1852*.

cylinder mit Kohlenstücken, über welche beständig verdünnte Schwefelsäure herabtropft.

Auch durch Hindurchblasen von Luft durch die Flüssigkeit der Säule an der Seite der negativen Erregerplatten hat man den daselbst auftretenden Wasserstoff oxydirt oder ihn theilweise durch Erschüttern derselben fortgeschafft. Es bedarf dazu besonderer, durch Menschen- oder Maschinenkraft bewegter Vorrichtungen, so dass dieses Verfahren nur in besonderen Fällen, z. B. zu technischen Zwecken, Anwendung finden könnte.

Die von Osann [1]) vorgeschlagene sehr constante Batterie aus amalgamirtem und nicht amalgamirtem Zink in Zinkvitriollösung liefert zu schwache Ströme, um allgemein angewendet zu werden.

II. Elemente mit zwei Flüssigkeiten.

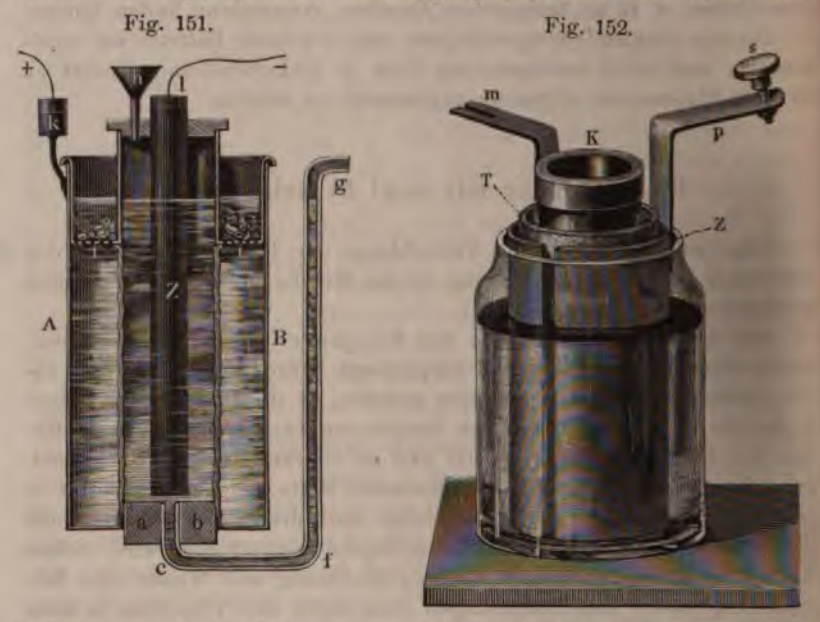
274 Sehr vollständig ist die Vernichtung der Polarisation durch den Wasserstoff durch die Anwendung zweier Metalle in zwei Flüssigkeiten erreicht worden.

Wir können zu diesen die von Becquerel als Prototyp der constanten Ketten betrachtete und empfohlene Säure-Alkalikette und andere ähnliche Combinationen kaum rechnen, da die Bildung von Salzen in den die Säure und das Alkali trennenden Diaphragmen den Widerstand der Elemente bald vermehrt und so die Stromintensität schwächt. Zuerst ist die Herstellung einer constanten Kette vollständig erreicht in der Daniell'schen Kette [2]), in welcher statt des Wasserstoffs, wie bei vielen schon erwähnten Combinationen, Kupfer ausgeschieden wird. Schon Wach [3]) hatte im Jahre 1830 Kupfervitriollösung und Wasser oder Salmiaklösung in die zwei Abtheilungen eines durch eine Thierblase in zwei Hälften getheilten Gefässes gegossen, in dieselben eine Kupferplatte und eine Zinkplatte gesenkt und beide verbunden. Er studirte indess hierbei nur die Endosmose der Flüssigkeiten und die Niederschläge der Metalle, und erkannte nicht die wahre Bedeutung dieser Zusammenstellung. Eben so wenig war Becquerel [4]) von richtigen Principien geleitet, als er Ketten in einem durch Goldschlägerhaut getheilten Glaskasten aus Kupfer in Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd und Zink in Lösung von salpetersaurem Zinkoxyd zusammensetzte und beobachtete, dass diese Ketten zuweilen eine Stunde constant blieben. In anderen Fällen fiel indess der Ausschlag des mit ihnen verbundenen Galvanometers in 15 Minuten von 84° auf 72°, und in 30 Minuten auf 68°. — Ohne Zweifel ist Daniell der Erste gewesen, der bei der Construction seiner constanten Kette in der That die Absicht hatte, das Er-

[1]) Osann, Würzbgr. Verhandl. Bd. VI, S. 62. 1848*. — [2]) Daniell, Phil. Trans. 1836, T. I, p. 117*; Pogg. Ann. Bd. XLII, S. 272*. — [3]) Wach, Schweigg. Journ. Bd. LVIII, S. 33. 1830*. — [4]) Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. T. XLI, p. 22. 1829*; Pogg. Ann. Bd. XLII, S. 282*.

scheinen des Wasserstoffs an der elektronegativen Kupferplatte zu verhüten und dafür eine Reduction von Kupfer eintreten zu lassen. Er ist daher als eigentlicher Erfinder der constanten Ketten anzusehen. Seine erste Batterie bestand aus einem Kupfercylinder *A B* (Fig 151), in den eine unten durch einen Kork *a b* geschlossene Ochsengurgel hineingehängt war. In dem Kork *a b* befand sich ein Glasrohr *c f g*, welches durch den Boden des Kupfercylinders hindurchging und dann nach oben hinauf

Fig. 151. Fig. 152.

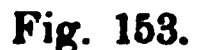


gebogen war. In der Ochsengurgel, welche mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt war, hing ein amalgamirter Zinkcylinder *Z*. Durch einen Trichter *h* lief von oben beständig frische Säure in die Gurgel hinein, während die durch die Auflösung des Zinks schwerer gewordene Säure durch das Rohr *c f g* abfloss. Der Kupfercylinder ist mit concentrirter Kupfervitriollösung gefüllt. Die Lösung wird durch Stücke von Kupfervitriol, welche auf dem Siebe *i i* liegen, stets concentrirt erhalten. *k* und *l* sind Quecksilbernäpfe, in welche die Leitungsdräthe eingelegt werden. — Beim Schliessen der Kette schlägt sich aus der Kupfervitriollösung auf dem Kupfercylinder Kupfer nieder, bei Strömen von geringer Dichtigkeit in einer continuirlichen Schicht, bei dichteren in Pulverform. — Eine Abscheidung von Wasserstoff ist so gut wie gänzlich vermieden.

Die Construction dieser Ketten wurde bald in der Weise geändert, dass man die aus einem dünnen Blech zusammengebogenen Kupfercylinder *K* (Fig. 152) in ein Glas setzte, in dieses einen Cylinder von gebranntem porösem Thon *T* stellte, und dahinein den amalgamirten Zinkcylinder *Z* setzte. Man bedient sich zu letzterem eines starken

Bleches oder eines massiven in der Form (Fig. 153) gegossenen Cylinders. — Der an den Kupfercylinder gelöthete Blechstreif *p* trägt eine Schraube *s*, der Zinkcylinder ein Blech mit einem Schlitz *m*. Man kann so leicht den Blechstreif *m* eines Elementes mit dem Blechstreif *p* des folgenden durch Anziehen der Schraube *s* verbinden.

Die Kupfervitriollösung in diesen Elementen muss stets concentrirt erhalten werden, indem man Stücke Kupfervitriol in Beuteln in die Lösung hineinhängt oder aussen um den Kupfercylinder aufschichtet, welchen man mit Löchern durchbohrt.


Fig. 153.



Die verdünnte Schwefelsäure nimmt man von einem Gehalt von 5 bis 10 Proc. an Schwefelsäurehydrat. Obgleich die Säure erst bei einem Gehalt von 30 bis 40 Proc. am besten leitet, thut man doch gut, sich mit der geringeren Concentration zu begnügen, sowohl wegen der Heftigkeit, mit welcher die Zinkcylinder durch die concentrirtere Säure angegriffen werden, wenn sie an einer Stelle nicht vollständig amalgamirt sind, als auch, weil sich sonst leicht der gebildete Zinkvitriol zu schnell in fester Form aus derselben abscheidet. — Das beim Einsenken gebrauchter und getrockneter amalgamirter Zinkcylinder in verdünnte Schwefelsäure entwickelte Gas ist Kohlensäure, entstanden aus dem durch den Einfluss der Kohlensäure der Luft gebildeten kohlensauren Zinkoxyd[1]).

274a

Die elektromotorische Kraft des Daniell'schen Elementes ist im Mittel etwa $^4/_7$ von der des Grove'schen Elementes.

Bei gleichen Dimensionen ist sein innerer Widerstand etwa der doppelte von dem des letzteren.

Man kann die verdünnte Schwefelsäure im Daniell'schen Element durch Zinkvitriollösung ersetzen; die elektromotorische Kraft wächst dadurch ein wenig. Kochsalzlösung an Stelle der verdünnten Säure steigert die elektromotorische Kraft im Verhältniss von 100 : 106, Kalilösung sogar von 100 : 138, jedoch ist letztere nicht gut anwendbar, da sich in den Thoncylindern bald unlösliches Kupferoxydhydrat niederschlägt. — Bei allen diesen Lösungen ist auch der Widerstand grösser, als bei Anwendung von verdünnter Schwefelsäure.

Es ist wesentlich, dass die Thoncylinder in diesen Elementen möglichst dünn und locker gebrannt seien, ohne jedoch dabei ihre Festigkeit einzubüssen, damit der Widerstand, welchen die in ihnen enthaltenen

---

[1]) Nicklès, Dingl. Journ. Bd. CXXVII, S. 436. 1853*.

Flüssigkeiten dem Strom entgegenstellen, möglichst gering sei. Man hat dies u. A. auch dadurch zu erreichen gesucht, dass man der Thonmasse vor dem Brennen organische Substanzen in Pulverform beimengte[1]. Je nach der Beschaffenheit der Thoncylinder kann der Widerstand in den Elementen zuweilen auf das Doppelte und Dreifache steigen. Die Cylinder sind nach jedem Gebrauch längere Zeit in Wasser zu setzen, damit nicht die in den Lösungen befindlichen Salze in ihren Poren krystallisiren und sie dadurch zerspringen.

Ein sehr unangenehmer Umstand ist der, dass zuweilen bei anhaltendem Gebrauch die Thoncylinder mit einer dichten Metallvegetation von Kupfer durchwachsen, welche in knolligen Anhäufungen an ihrer, dem Kupfer zugekehrten Fläche ausläuft. Die Thonzellen werden hierdurch leicht brüchig, und es bilden sich leicht directe metallische Verbindungen zwischen dem Zink- und Kupfercylinder. — Es hat dieser Niederschlag nach F. Place[2]) mit den galvanischen Wirkungen der Kette direct nichts zu thun, sondern er entsteht, indem sich die das Zink verunreinigenden Metalle, Eisen, Blei, Cadmium, Kohle, Kupfer, bei der allmählichen Auflösung des Zinks auf demselben als ein grauer Metallschlamm ablagern. Kommt dieser Schlamm an den Thoncylinder, und ist derselbe mit Kupfervitriollösung getränkt, so scheidet sich aus der letzteren in den mit dem Schlamm bedeckten Theilen des Thoncylinders metallisches Kupfer ab, welches nun mit dem Schlamm in der Schwefelsäure und der Vitriollösung in den Poren des Cylinders ein kleines Daniell'sches Element bildet, auf dessen Kupferfläche gegen die Kupfervitriollösung im Elemente hin an dem Thoncylinder immer neue Absätze von Kupfer stattfinden. — Man vermeidet die Kupfervegetation, indem man den Zinkcylinder frei in die Mitte des Thoncylinders stellt, so dass der Schlamm nicht an die Seiten des letzteren kommt, sondern nur auf den Boden, den man mit Wachs tränkt.

Glasiren des Bodens, welches dasselbe bewirkt, ist nicht unbedingt anzurathen, da bei dem hierzu erforderlichen wiederholten Brennen die Thoncylinder leicht zu dicht werden.

Ferner ist es praktisch, die verdünnte Schwefelsäure in den Thoncylinder vor dem Einsenken desselben in die Kupfervitriollösung zu füllen, damit seine Poren sich ganz mit der Säure durchziehen.

Da bei der Daniell'schen Kette durch den elektrolytischen Process selbst das Volumen der Kupfervitriollösung allmählich zunimmt, so lässt Secchi[3]), um das Ansteigen derselben zu vermeiden, welches auch leicht ein Ueberfliessen zu der das Zink umgebenden Flüssigkeit hervorruft, die Lösung durch einen Heber abfliessen.

Die verschiedenen Vorschläge, die Thoncylinder durch Cylinder von Pergament, Packpapier, Leder, Blase, Gyps, mit Schwefelsäure aus-

---

[1]) Viollet, Compt. rend. T. LVII, p. 103. 1863*; Dingl. Journ. Bd. CLXIX, — S. 343*. — [2]) Place, Pogg. Ann. Bd. C, S. 590. 1857*. — [3]) Secchi, Cosmos Bd. XV, S. 446. 1859*.

gekochtem Ahornholz, Papier, welches mit concentrirter Salpetersäure behandelt ist[1]), zu ersetzen, sind nur in einzelnen Fällen zur Anwendung gekommen. So z. B. verwendet man Gypscylinder in einzelnen galvanoplastischen Instituten. Vielleicht eignete sich noch am besten das durch Eintauchen von Papier in concentrirte Schwefelsäure erzeugte, aus reiner Cellulose bestehende vegetabilische Pergament zum Ersatz der Thonzellen.

275 Um lange Zeit constante Ströme, wenn auch nur von sehr geringer Intensität zu erhalten, hat Buff[2]) das Daniell'sche Element in folgender Weise abgeändert: Ein Glas *A* ist (Fig. 154) mit einem Deckel bedeckt, durch welchen drei oben und unten offene Glasröhren *b*, *c*, *d* hindurch gehen. Die Röhre *c* ist unten durch eine poröse Wand von Blase oder Thon geschlossen und enthält Kupfervitriollösung, in die ein Kupferdrath *K* gesenkt wird. Durch das Rohr *d* wird Quecksilber in das Glas *A* gegossen, bis dasselbe die untere Oeffnung von *d* sperrt, und durch das Rohr ein Zinkdrath *Z* in das Quecksilber gesenkt. Durch das über dem Quecksilber mündende Rohr *b* wird das Glas *A* mit Lösung von Zinkvitriol gefüllt, so dass dieselbe bis über die poröse Wand des Rohres *c* hinaufreicht. In dem Quecksilber löst sich bald ein wenig Zink, so dass das Amalgam die Stelle eines amalgamirten Zinkbleches vertreten kann, da bekanntlich schon sehr geringe Mengen Zink das Quecksilber sehr stark positiv machen.

Fig. 154.



276 Ferner ist, namentlich für technische Zwecke, von Siemens[3]) eine Abänderung der Daniell'schen Kette angegeben worden, welche sehr lange Zeit hindurch Ströme von ausnehmend constanter Intensität liefert.

In ein Glas *A* (Fig. 155) ist ein spiralförmig gewundenes Kupferblech *k* gelegt, welches oben den verticalen Leitungsdrath *b* trägt. Auf dem Bleche steht ein unten etwas erweitertes Glasrohr *c*, auf welches ein dünner Pappring *e* gelegt ist. Auf letzteren wird ein poröses Diaphragma *f* gelegt, darauf irgend ein lockeres Gewebe *g*, und auf dieses der nicht amalgamirte Zinkcylinder *z* mit seinem Leitungsdrath *h* gesetzt. Das Diaphragma wird aus Papiermasse gefertigt, welche, wie sie aus der Fabrik kommt, stark ausgepresst und sodann mit einem Viertel ihres Gewichtes concentrirter Schwefelsäure durchgeknetet wird, bis sie gleichmässig zähe ge-

[1]) Jedlik, Tageblatt d. Naturforscherversammlung in Wien 1856. S. 56; Fortschritte 1856. S. 485*. — [2]) Buff, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXV, S. 4. 1853*. — [3]) Siemens u. Halske, Pogg. Ann. Bd. CVIII, S. 608. 1859*.

worden ist. Nachher wird sie mit der vierfachen Menge Wasser durchgearbeitet, und unter einer Presse das überschüssige Wasser aus ihr ausgepresst. Man formt die Masse zu Scheiben, welche sich genau zwischen das Glas *A* und die Glasröhre *c* einlegen.

Fig. 155.



Das ganze Element wird innen und aussen mit Wasser gefüllt, und dem Wasser beim Zinkcylinder etwas Säure oder Kochsalz zugesetzt. Die Röhre *c* wird mit Kupfervitriolkrystallen gefüllt und bei ihrer Auflösung auch stets mit solchen gefüllt erhalten. — Der Raum um das Kupferblech *k* füllt sich bald mit concentrirter Kupfervitriollösung. Durch den elektrochemischen Process in dem Elemente selbst wird die aus derselben abgeschiedene Schwefelsäure zu der Abtheilung des Gefässes bei dem Zinkcylinder geführt, so dass ein Ersatz der durch die Bildung des Zinkvitriols verbrauchten Säure nicht nöthig ist. Etwa alle 14 Tage kann man die Flüssigkeit beim Zinkcylinder durch reines Wasser ersetzen, und ist der Kupfervitriol sehr eisenhaltig, auch die Lösung am Kupferblech. Die etwa bei der Auflösung des Zinkcylinders abgeschiedenen Verunreinigungen desselben können mit dem Gewebe *g* von dem Diaphragma abgehoben werden.

Ganz ähnlich ist auch die Kette von Minotto[1]) construirt, bei der auf eine auf den Boden eines Glases gelegte Kupferscheibe, die durch einen angelötheten, mit Guttapercha umgebenen Drath mit der äusseren Leitung in Verbindung steht, eine Schicht pulverisirten Kupfervitriols und darauf eine Schicht feinen Sandes (vielleicht zweckmässig nach Auflegen eines Blattes Pergamentpapier) geschüttet ist. Auf letzteren steht der mit einem Leitungsdrath versehene Zinkcylinder. Dies Glas wird vorsichtig mit Wasser gefüllt, welches den Kupfervitriol allmählich auflöst[2]).

Remak[3]) baut eine Säule für medicinische Zwecke in der Art auf, dass er mehrere 3 bis 4 Zoll im Durchmesser haltende Zink- und Kupferschälchen über einander schichtet, zwischen jedes Paar derselben ein Schälchen von porösem Thon legt und dieses auf beiden Seiten mit Lappen von Wolle bedeckt, die resp. mit verdünnter Schwefelsäure und Kupfervitriollösung getränkt sind.

---

[1]) Minotto, s. Schwarz in Dingl. Journ. Bd. CLXXI, S. 235. 1864*; auch Colla, Mondes T. IV, p. 550, T. IV, p. 727; auch Abänderungen von Secchi, Mondes T. V, p. 516; Dingl. Journ. Bd. CLXXXV, S. 113. 1867*. — [2]) Aehnlich Callaud, Ann. Telegr. Vol. I, p. 46. 1858 und d'Amico; vgl. Brix' Zeitschr. Bd. XIV, S. 219. 1867*. — [3]) Remak, Compt. rend. T. LV, p. 697. 1862*.

ine Elemente von etwas abweichender Construction, bei denen 377
Diaphragma ganz vermieden ist, sind von Meidinger [1] angegeben.
In ein Glas A (Fig. 156), welches bei b sich ein wenig verengt,
inkring Z eingesetzt, der als Leitung ein schmales Kupferblech c
dünnes bei k zu einer Hülse umgebogen ist, um in dieser den
Draht aufzunehmen. In dem Glase A ist ein kleineres Glas d [illegible]
in dem sich das Kupferblech e befindet, dessen Leitungsdraht [illegible]
Glasröhre g umgeben ist. Das Glas A ist durch eine Holzplatte
en, durch die eine, unten bis auf eine kleine Oeffnung [illegible]
Glasröhre h bis in das Glas d hineinhängt. Das Glas A wird [illegible]
oberen Rande des Zinkringes mit verdünnter Lösung von Bitter-
Glasröhre g mit Kupfervitriolkrystallen gefüllt. Letztere lösen
und die schwerere Lösung sammelt sich an dem Kupferblech im
n. Eine Diffusion des Kupfervitriols in die das Zinkblech umgeben-
le der Lösung findet nur sehr langsam statt. — Die Bittersalz-
t der der schwefelsauren Alkalien vorzuziehen, weil sich bei der
ng der letzteren schwerer lösliche Doppelsalze am Zinkblech bil-
h bei verdünnter Schwefelsäure würde die geringste Diffusion des
zes bis zum Zinkcylinder einen Kupferniederschlag auf dem-
d somit seine rasche Lösung bewirken. — Der Widerstand die-
ente ist bedeutend. Indess ist auch bei ihnen die Intensität der
ehr constant. — Nur beim Transport derselben muss man sich
Mischung ihrer Flüssigkeiten hüten.
erdings wird der Glastrichter h in diesen Elementen sehr zweck-
urch einen mit Kupfervitriolkrystallen und Wasser gefüllten,
m Halse nach unten durch den Deckel des Glases bis in das
senkten Glaskolben ersetzt [2]).

Fig. 156.



Fig. 157.



[illegible]

[illegible]

Auch die Kette Candido[1]) ist eine ähnliche Abänderung der D niell'schen Kette. In einem Glascylinder steht ein unten zu einer bre Platte ausgebogener Kupfercylinder (Fig. 157 a. v. S.), dessen Seiten m fach durchbohrt sind, über denselben wird ein Glas- oder Porzella gestellt, welches einige seitliche Ansätze hat, auf die ein Cylinder amalgamirtem Zink gestellt wird. In den innern Raum wird Sand schüttet, auf den Kupfervitriolkrystalle gelegt werden, und sodann ganze Glas mit verdünnter Schwefelsäure ($^1/_{20}$) gefüllt. Die Ku vitriolkrystalle lösen sich auf, und unten auf der Kupferplatte bildet eine Schicht von Kupfervitriollösung. — Der Kupfercylinder im In des Glasrohres ist überflüssig; es brauchte nur ein Drath an die Ku platte gelöthet werden [2]).

Pincus[3]) legt im Meidinger'schen Element eine horizontale Z scheibe in einigem Abstand über eine horizontale Kupferscheibe. Zinkscheibe hängt an drei Zapfen. Beide Scheiben haben Löcher, d die ein trichterförmiges Glas, wie beim Meidinger'schen Element ein Heber zum gelegentlichen Abziehen der unteren Flüssigkeitsschi bis auf den Boden geht. Durch diese Einrichtung wird der grosse Wi stand des Meidinger'schen Elementes, welcher der concentri Uebereinanderstellung der Metallplatten entspringt, und der ver seiner Ungleichheit an verschiedenen Stellen eine sehr ungleichm Auflösung des Zinkcylinders bewirkt, wesentlich vermieden. Oeffnet den Schliessungskreis der Meidinger'schen oder Pincus'schen K so diffundirt bald der Kupfervitriol bis zu der oberen Zinkplatte. dies zu vermeiden, muss man öfter die untere Flüssigkeitsschicht d den Heber entfernen oder es muss die Kette geschlossen bleiben, wod ein bedeutender Zeitverbrauch bedingt ist. Lässt man ferner die Kupfervitriolkrystalle enthaltenden Trichter oder Kolben zu nahe auf die Kupferplatte hinunter treten, so ersetzt sich der an dem verbrauchte Kupfervitriol nicht schnell genug; bei Hebung d Apparate breitet sich aber wiederum der Kupfervitriol weiter aus. diese Uebelstände zu vermeiden, construirt Rollet[5]) die Kette in gender Weise: Ein gewöhnliches Batterieglas ist unten 5$^{cent.}$ w Boden tubulirt. Auf seinem Boden liegt eine aus einem dünnen, 67 breiten und 127$^{cent.}$ langen Kupferblechstreifen gewundene Spirale, v der ein mit Kautschuk bekleideter Drath nach oben führt. Oberhalb d Spirale befindet sich eine 1$^{cent.}$ dicke, auf der unteren Seite gegen d Mitte abgeschrägte und daselbst mit Löchern versehene Zinkplatte. Ve

---

[1]) Candido, Mondes T. XIII, p. 681. 1867*; Carl, Repert. Bd. III, S. 1 1867*; Dingl. Journ. Bd. CLXXXV, S. 80. 1867*. — [2]) Vergl. auch die Kette Krüger, Brix' Zeitschr. Bd. XIII, S. 23. 1867*. — [3]) Pincus, Brix' Zeitschr. XIV, S. 218. 1867*. — [4]) In dem ganz ähnlichen Element von Thomson (Phil. M 4. Ser. Vol. XLI, p. 538. 1871*). Die Zinkscheibe hat in demselben die Form eines Ro — Nach Thomson (l. c.) würde die Beseitigung des porösen Diaphragmas in „gravity batteries" (zum Unterschiede von den „porous cell batteries" so genannt) zu Varley (und nicht Meidinger?) angehören. — [5]) Rollet, nach einer Originalmitt

Mitte dieser Platte läuft ein mit einer Glasröhre bekleideter Kupfer-
ı durch den mit übergreifendem Rand versehenen Holzdeckel des
ss. In letzterem ist noch ein Loch zur Füllung des Glases mit einer
ng von schwefelsaurer Magnesia vom specif. Gewicht 1,04. Neben
Glase befindet sich ein unten tubulirter, mit Kupfervitriolkrystallen
lter Cylinder von der Form eines umgekehrten Cylinders einer
leumlampe, dessen Tubulus durch einen Kautschukschlauch von
t. Länge und 1,5cent. innere Weite mit dem Tubulus des Batterie-
s verbunden ist. Es stellt sich so bald die Kupfervitriollösung am
er her und man kann die Zinkplatte bis dicht an ihre obere Grenze
lem sie tragenden Drath hinabschieben. Wird das Element nicht
ıucht, so schliesst man den Schlauch durch einen Quetschhahn, lässt
Stromkreis des Elementes bis zur Entfärbung der die Kupferplatte
benden Kupfervitriollösung geschlossen und öffnet ihn dann. Der
ı eines solchen Elementes ist sehr constant (er änderte sich in etwa
ınden nur etwa im Verhältniss von 175 : 186). Sein Widerstand ist
verständlich kleiner, als der des Meidinger'schen.

Grove[1]) hat die theuren Kupferbleche, ebenso wie auch die Zink- 278
e in der Daniell'schen Säule durch Eisenbleche ersetzt, durch
ıe man beim Aufbau einer Säule von mehreren Elementen direct
verdünnte Säure des ersten Elementes mit der Kupfervitriollösung
weiten u. s. f. verbindet. Die in der Kupferlösung hängenden Enden
Bleche überziehen sich sogleich mit Kupfer, so dass sie daselbst un-
lbar wie Kupferbleche wirken. Indess würde die elektromotorische
: der so abgeänderten Eisen-Kupferkette doch nur 0,46 von der der
iell'schen sein (§. 247).

Spencer[2]) hat die Kupferbleche ferner durch gerippte Cylinder aus
cksblei ersetzt, welche sich auch bald ganz mit metallischem Kupfer
zieben.

Um den Widerstand der Elemente zu verringern, hat man gerippte
ercylinder[3]) angewandt, die sich mit ihren Kanten näher an die
ıcylinder anlegen, oder die Elemente nach Art der Oersted'schen
ıente[4]) construirt, indem man den mit Blase umbundenen Zinkcylin-
zwischen zwei in einem Glase befindliche concentrische Kupfer-
der hängte, deren innerer mit Sand gefüllt war.

Strache[5]) verwendet in der Daniell'schen Säule eine verdünnte
ng von salpetersaurem Kupferoxyd und concentrirte Kochsalzlösung.
gelöste Zink verbindet sich mit der aus dem Kupfersalz ausgeschie-
n Säure zu unlöslichem basisch salpetersauren Zinkoxyd, welches
erfällt.

Bei Eisenlohr's Elementen[6]) ist die Kupfervitriollösung auf die

[1]) Grove, Phil. Mag. Bd. XIII, S. 430. 1838*. — [2]) Spencer, Annals of El.
, p. 591; Pogg. Ann. Bd. LI, p. 374. 1840*. — [3]) Dancer, Mech. Mag. T. XL,
5. — [4]) Clarke, Ann. of El. T. III, p. 77, 85, 314*. — [5]) Strache, Dingl. J.
LX, S. 118. 1861*. — [6]) Eisenlohr, Pogg. Ann. Bd. LXXVIII, S. 65. 1849*.

Hälfte verdünnt und das Zink mit einer Lösung von reinem Weinstein umgeben, der man noch einen Esslöffel voll Weinsteinpulver zugesetzt hat. Die Elemente sind recht constant, ihre elektromotorische Kraft ist nahe gleich der des Daniell'schen Elementes, der Widerstand derselben ist indess wohl bedeutender, als der des letzteren.

Die Kette des Prinzen, jetzt Ex-Kaisers Napoleon [1]) besteht aus zwei Kupferblechen, deren eines in verdünnte Schwefelsäure, das andere in verdünnte Salpetersäure taucht.

Ney [2]) füllt ein Glas mit Salmiaklösung, senkt in dieselbe eine amalgamirte Zinkplatte. In der Lösung steht ein poröser Thoncylinder mit kohlensaurem Kupferoxyd, in welches eine Kupferplatte eingesenkt ist. Die Salmiaklösung diffundirt bald zu letzterer hin. Die Polarisation dürfte bei etwas dichten Strömen kaum aufgehoben sein. — E. Denys [3]) ersetzt die Kupfervitriollösung durch verdünnte Schwefelsäure, in welcher Kupferoxyd, erhalten durch längeres Erhitzen des galvanoplastisch in der Kette niedergeschlagenen Kupfers an der Luft bis zur Rothgluth, Abreiben und wiederholtes Glühen, suspendirt wird. Auch hier dürfte schwerlich die Polarisation völlig vernichtet sein. [4])

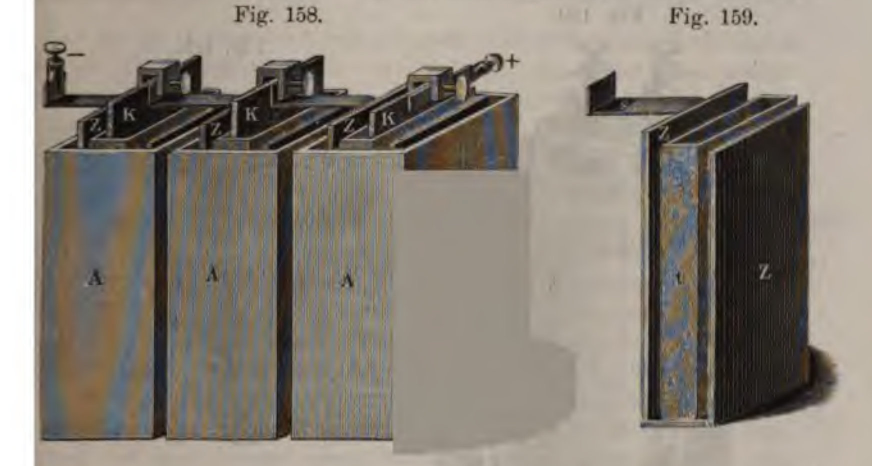
Alle diese letzteren Abänderungen der Daniell'schen Kette haben keine allgemeine Anwendung gefunden.

279 In der vielfach angewandten Grove'schen [5]) Kette ist an Stelle des Kupfers des Daniell'schen Elementes Platin, an Stelle der Kupfervitriollösung Salpetersäure gesetzt. Der an der Platinplatte freiwerdende Wasserstoff oxydirt sich zu Wasser und reducirt dadurch die Salpetersäure zu Untersalpetersäure oder Stickoxyd, welche sich in der Salpetersäure auflösen oder in Gasform entweichen. Indess ist die Polarisation auch hier, wenn auch fast, so doch nicht ganz vollständig aufgehoben [vgl. Thl. II, Edlund's Versuche [6]) über die Extraströme, von denen der Schliessungsstrom durch die Polarisation der ursprünglichen Kette eine grössere Intensität zu haben scheint]. Die erste dieser Ketten war aus einem unten zugekitteten Kopf einer Thonpfeife gebildet, welcher mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt war und eine amalgamirte Zinkplatte von $^3/_4$ Zoll Höhe enthielt. Derselbe stand in einem mit Salpetersäure gefüllten Glase, in welchem sich ein Platinblech befand. Grove [7]) ordnete dann diese

[1]) Napoleon, Institut 1843. p. 190*; Repert. T. VIII, p. 115*. — [2]) Ney, Compt. rend. T. LXVII, p. 727. 1868*. — [3]) E. Denys, Mem. de l'Acad. de Stanislas 1862, p. 23*. — [4]) Andere weniger zweckmässige Abänderungen der Daniell'schen Kette von Giacomo Manueli (Mondes T. XIV, p. 595. 1867*), der statt der Kupfervitriollösung Zinkvitriollösung anwendet, von Fortin (Mondes T. XVII, p. 366, 422, 597. 1868), der Zinkamalgam benutzt, von Carré (Compt. rend. T. LXVI, p. 612. 1868*; Mondes T. XVI, p. 552, 652. 1868*), der Cylinder von Pergamentpapier und statt der Kupfercylinder spiralig gewundene Kupferdräthe gebraucht, von Boulay (Compt. rend. T. LXVI, p. 846. 1868*), der die Kupfervitriollösung mit einem gleichen Volum Salpeterlösung, die Kochsalzlösung am Zink mit 30 Proc. ihres Gewichtes Schwefelblumen versetzt. — [5]) Grove, Compt. rend. T. VIII, p. 567. 1839*; Pogg. Ann. Bd. XLVIII, S. 300*. — [6]) Edlund, Pogg. Ann. Bd. LXXVII, S. 182. 1849*. — [7]) Grove, Phil. Mag. [3] T. XV, p. 287. 1839*; Pogg. Ann. Bd. XLIX, S. 511*.

lemente nach Art der Wollaston'schen Elemente an. Er umgab einen it Salpetersäure gefüllten parallelepipedischen Trog *t* (Fig. 159) von hon in einem mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten Gefäss *A* von Glas

Fig. 158. Fig. 159.



ler Steingut mit einer gebogenen und amalgamirten Zinkplatte *Z*, und nkte in den Thontrog eine Platinplatte *K* ein. Statt, wie in der Figur, e Biegung der Zinkplatten um den Boden des Thontroges vorzuneh- en, biegt man sie zweckmässiger um die verticale Seite desselben, so ıss ihr horizontaler Querschnitt die Gestalt eines liegenden ⊂ an- immt. Sie sind dann leichter aus den Elementen zu entfernen und ieder einzusetzen. — Die Verbindung mehrerer solcher Elemente zur iule ist aus Fig. 158 zu ersehen.

Diese Construction hat den Uebelstand, dass die parallelepipedischen hontröge schwer herzustellen sind und leicht zerbrechen. Ferner ent- ılten sie sehr wenig Salpetersäure, so dass dieselbe bald mit Unter- lpetersäure gesättigt ist und sich dabei stark erwärmt. Sie stösst dann ichst belästigende Dämpfe aus. Dieser Uebelstand ist vermieden, wenn an wie in Fig. 160 a. f. S. die Thonzellen cylindrisch formt, sie mit einem ylinder von amalgamirtem Zinkblech umgiebt, und in das Innere der- lben ein cylindrisches Platinblech, oder besser zwei in Kreuzform durch nander geschobene Platinbleche [1]), oder noch besser nach Poggendorff [2]) n S förmiges Platinblech (Fig. 161) einsenkt. Das Platinblech ist ober- ılb in einen auf den Thoncylinder aufliegenden Deckel von Porcellan, r in der Mitte aufgeschlitzt ist, eingekittet und oben mit einem Kupfer- ech verlöthet. — Die Verkittung geschieht am besten durch geschmolze- n Schwefel, da Siegellack u. dergl. von Salpetersäure angegriffen wird.

---

[1]) Grüel, Pogg. Ann. Bd. LI, S. 381. 1840*. — [2]) Poggendorff, Pogg. Ann. l. LIV, S. 425. 1841*.

An den Zinkcylinder und das Kupferblech sind kupferne Klemmschrauben angeschraubt, vermittelst deren man eine Reihe Grove'scher Elemente durch Dräthe beliebig neben einander oder zur Säule verbinden kann.

Fig. 160.



Fig. 161.



Neuerdings ersetzt Poggendorff[1]) den Porzellandeckel durch einen Serpentindeckel mit einem über den Thoncylinder übergreifenden Rande, der in der Mitte von einem kleinen Loche durchbohrt ist. Durch dasselbe geht gerade ein dicker Platindrath hindurch, der oberhalb in eine kupferne Klemmschraube eingeschraubt ist, unterhalb durch eine Gegenmutter von dickem Platinblech festgehalten ist. Am unteren Ende ist der Platindrath aufgeschlitzt und an zwei Cförmige Platinbleche festgenietet, die mit ihren convexen Seiten einander berühren.

Den Deckel könnte man auch zweckmässig aus Zeiodelit (einem zusammengeschmolzenen Gemenge von 20 bis 30 Theilen Stangenschwefel und 24 Theilen Glas- oder Bimssteinpulver) herstellen, welche Masse sich auch zur Herstellung der Tröge für die Zellen eignen würde[2]).

Der Vorschlag Morse's[3]), statt eines, zwei in einander gestellte poröse Thoncylinder, deren Zwischenraum mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt ist, anzuwenden, um die Mischung der Flüssigkeiten zu vermeiden, ist wegen des dadurch eingeführten grösseren Widerstandes und der grösseren Complicirtheit der Ketten unpraktisch.

Die Grove'sche Kette hat vor der Daniell'schen den grossen Vorzug, dass ihre elektromotorische Kraft 1,8 mal so gross, ihr Widerstand

---

[1]) Poggendorff, Pogg. Ann. Bd. CXXXIV, S. 478. 1868*. — [2]) Böttger, Zeitschr. des phys. Vereins zu Frankfurt 1862 — 63*; auch Poggendorff, Pogg. Ann. Bd. CXXII, S. 496. 1864*. — [3]) Morse, Archives de l'El. T. III, p. 651. 1843*.

:wa 2 mal so klein ist, als die gleichen Werthe bei jener. Ausserdem nthält die concentrirte Kupfervitriollösung der Daniell'schen Kette im leichen Volumen nur $\frac{15,4}{156} = {}^1/_{10}$ so viel verwendbaren Sauerstoff, der sich nit dem an der Grenze der Lösungen auftretenden Wasserstoff verbinden ann, als die Salpetersäure der Grove'schen Elemente. Bei grosser tromintensität und längerer Wirkungsdauer, wo sich sehr viel Wasser-)ff abscheidet, wird daher viel eher die Grove'sche Kette ihre elektro-)torische Kraft bewahren, als die Daniell'sche [1]).

280 Das theure Platin ist in Callan's Batterie [2]) durch platinirte Blei-ıtten ersetzt worden, welche man, statt in reine Salpetersäure, in ein menge von 2 Gewthln. concentrirter Salpetersäure, 4 Gewthln. Schwefel-ırehydrat und 2 Gewthln. concentrirter Salpeterlösung (welche letztere ch Poggendorff überflüssig ist) einsenkt. Die Schwefelsäure bildet f den von Platin entblössten Stellen der Oberfläche der Bleiplatten eine lösliche Schicht von schwefelsaurem Bleioxyd und schützt so dieselben r der Auflösung. Die Salpeterlösung bewirkt nur, dass die Leitungs-ıigkeit der sehr concentrirten Säuren etwas verbessert wird. — Der rom ist bei diesen Elementen sehr constant, die elektromotorische Kraft ch Poggendorff [3]) gleich der der Grove'schen Kette.

281 Cooper [4]) ersetzte zuerst das Platin durch Kohle oder Graphit, :hönbein [5]) durch Gaskohle von den Wänden der Steinkohlengas-Retor-n. Indess ist erst in den Bunsen'schen Ketten [6]) diese Einrichtung lgemein zur Anwendung gekommen. Zu den ersten dieser Ketten be-ıente man sich hohler, unten geschlossener Cylinder von Kohle. Die-:lben werden dargestellt, indem man ein Gemisch von 2 Theilen Back-ohlen und 1 Theil Coaks in Eisenblechformen glüht. Die gebrannten ylinder werden wiederholt mit einer concentrirten Zuckerlösung oder ıit Steinkohlentheer getränkt, und in den Formen zum Weissglühen er-itzt [7]). Die Cylinder werden innen mit Sand gefüllt, und dieser mit oncentrirter Salpetersäure befeuchtet. Sie werden auch wohl noch von ıussen mit Salpetersäure befeuchtet und sodann in einem mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten Glase in einen Zinkcylinder gesetzt, von dem sie lurch Glasstäbe oder umgewundenen Bindfaden getrennt erhalten werden. Um die Kohle wird ein Kupferring gelegt, an den die Leitungsdräthe gelöthet sind. Die so vorgerichteten Elemente (vgl. §. 272) werden noch häufig bei den in der medicinischen Praxis angewendeten Inductions-

[1]) Poggendorff, Pogg. Ann. Bd. LVII, S. 101. 1842*. — [2]) Callan, Phil. Mag. Bd. XXXI, S. 81. 1847*; Pogg. Ann. Bd. LXXII, S. 495*. — [3]) Poggendorff, Pogg. Ann. Bd. LXXII, S. 495. 1847*. — [4]) Cooper, Phil. Mag. Bd. XVI, S. 35. 1840*. — [5]) Schönbein, Pogg. Ann. Bd. XLIX, S. 589. 1840*. — [6]) Bunsen, Pogg. Ann. Bd. LIV, S. 417, Bd. LV, S. 265. 1842*. — [7]) Reiset, Ann. de Chim. et de Phys. [3] T. VIII, S. 35. 1843*.

apparaten gebraucht; sie sind aber nicht ganz constant, da sich die in der Kohle befindliche Salpetersäure bald mit der umgebenden verdünnten

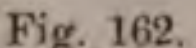


Fig. 162.



Schwefelsäure austauscht[1]). — Viel besser ist die spätere Construction Bunsen's[2]). Die Cylinder von Kohle werden unten geöffnet, zum Entweichen des an ihnen sich ablagernden salpetrigsauren und Stickoxydgases von aussen nach innen mit schräg nach unten gehenden Löchern durchbohrt und am oberen Rande mit Wachs getränkt. Dieselben werden in ein mit Salpetersäure gefülltes Glas gestellt, dahinein ein mit verdünnter Schwefelsäure gefüllter Cylinder von porösem Thon und in diesen ein amalgamirter Cylinder von Zinkblech oder ein gegossener massiver Zinkcylinder. An die Zinkcylinder sind Bleche mit einem Einschnitt am Ende gelöthet, und um die Kohlencylinder vermittelst einer seitlichen Schraube kupferne Ringe fest herumgelegt, welche Blechstreifen mit Schrauben tragen, ähnlich wie dies beim Daniell'schen Element (Fig. 152) der Fall ist[3]). Man kann leicht eine Reihe solcher Elemente wie in Fig. 162 zur Säule verbinden. — Nach langem Gebrauch kann man die

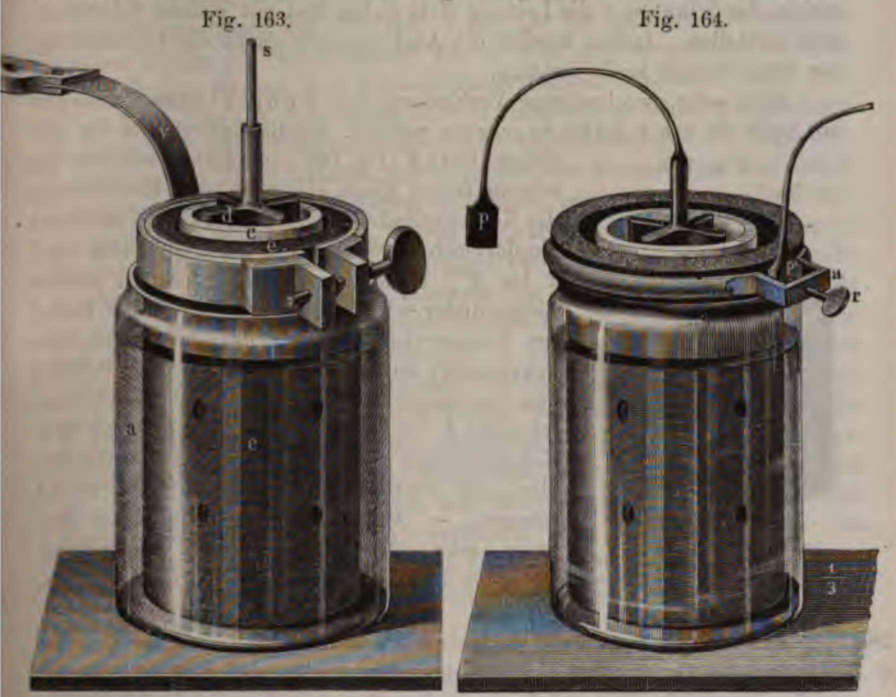
---

[1]) Um diese Elemente gut transportiren, füllen, entleeren zu können, schleift Laschinoff (Carl's Rep. Bd. VI, S. 171. 1870*) auf den innen mit Salpetersäure gefüllten Kohlencylinder ein Glaskölbchen auf und hält dieses zugleich mit dem Zinkcylinder durch ein Paar den Hals desselben erfassende Drathhacken in seiner Lage fest. Das Glas, in welchem der Zink- und Kohlencylinder stehen, hat einen aufgeworfenen Rand. Auf dasselbe wird ein zweites eben solches Glas umgekehrt aufgeschliffen und durch einen doppelten Holzring, der sich einerseits durch ein Charnier öffnet, andererseits durch eine Schraube geschlossen wird, auf das erstere festgedrückt. Durch Umkehren des ganzen Apparates wird das Element schnell geleert, nur müssen sämmtliche Verschlüsse sehr gut gearbeitet sein. — [2]) Casselmann, Ueber die Kohlenzinkkette, Marburg 1844*. — [3]) Man kann hierbei auch die Kohlencylinder oben mit Wachs tränken und galvanoplastisch verkupfern, um eine innigere Verbindung mit der übrigen Leitung herzustellen. Vgl. Worleé, Dingl. Journ. Bd. CLX, S. 156. 1861*.

Kohlencylinder mit Wasser und Sodalösung, dann nochmals mit Wasser auskochen und so reinigen [1]).

Sehr bequem lassen sich die Kohlenelemente nach beifolgender, von Siemens und Halske angegebener Construction (Fig. 163) zur Säule verbinden: Um die Kohlencylinder ist ein einerseits aufgeschnittener Bleiring, und um diesen ein Kupferring gelegt, der gegen ersteren durch eine Schraube angedrückt wird. Der Kupferring trägt an dem Blechstreifen

Fig. 163. Fig. 164.



v die Klemmschraube *f*. In den kreuzförmigen Zinkcylinder ist oben ein Kupferdrath *s* eingelöthet oder eingegossen, über welchen die am Kupferring des folgenden Elementes befestigte Klemmschraube geschoben wird.

Die in die Kohlencylinder eindringende Salpetersänre zieht sich leicht durch Capillarität bis zu den kupfernen Ringen hinauf und bedeckt sie dadurch mit einer schlecht leitenden Schicht von salpetersaurem Kupferoxyd. — Tränken der oberen Theile der Kohlencylinder mit Wachs u. dgl. m. verhindert diesen Uebelstand nicht auf die Dauer. — Es ist deshalb vortheilhaft, an einer Stelle im Inneren der Ringe ein Streifchen Platinblech anzulöthen, welches dann stets die metallische Berührung mit dem Kohlencylinder herstellt. — In neueren Elementen von Stöhrer (Fig. 164) sind die Kupferringe ein- für allemal fest an die Kohlen-

---

[1]) Vgl. Osann, Dingl. Journ. Bd. CLXXVIII, S. 164. 1865*.

[illegible] Anwendung [illegible] Windung [illegible] Drahte, welche [illegible] Masse [illegible] Einwirkung [illegible]

[illegible] Verbindung der [illegible] Elemente [illegible] der Zinkcylinder ist [illegible] Fig. [illegible] angeordnet, welcher [illegible] Krümmung [illegible] starker Kupferstreifen [illegible] Breite und [illegible] Höhe trägt. Das Blech an seinem Zinkcylinder wird [illegible] gegen den Rand des [illegible] des folgenden Elementes [illegible] und durch eine mit einem Schlitz [illegible] Klemmschraube [illegible] starken Kupferstreifen gegen den [illegible] gegengedrückt. Das Kupferblech am Zinkcylinder lässt sich sehr leicht [illegible] — Man kann vermittelst dieser Methode [illegible] sichere Verbindung zwischen den einzelnen Elementen herstellen und dieselbe wieder lösen.



282 Bei den Elementen von [illegible] bedient man sich der an den Wänden der Gasretorten abgelagerten sehr harten und nur sehr wenig porösen Gaskohle. Es werden aus derselben parallelepipedische Stücke geschnitten und in das Innere der mit Salpetersäure gefüllten Thoncylinder gesetzt, welche von aussen mit Zinkcylindern umgeben sind. Die Verbindung der Kohlen mit der übrigen Leitung geschieht ähnlich wie bei den Bunsen'schen Elementen durch herumgelegte Kupferreifen. — Bei grösseren Säulen (zur Erzeugung des Kohlenlichtes u. s. f.) sind auch nur in die Kohlen oberhalb kegelförmige Vertiefungen eingebohrt. In diese werden kupferne Kegel eingepresst, die auf das Ende eines, mit dem Zinkcylinder des folgenden Elementes verlötheten Blechstreifens aufgesetzt sind. Statt der Gaskohle hat man auch Graphit, mit Thon gemengt und zu Cylindern geformt, angewendet [2]. Auch hat man mit Salpetersäure [illegible] Kokspulver statt der massiven Kohlen in die Thon-[illegible]

—

[illegible] rend. T. XXVIII, p. 672. 1849*. — [2]) Silliman, Silliman [illegible], 1843*; Pogg. Ann. Bd. LX, S. 405. 1843*.

cylinder geschüttet, und die Leitung durch ein grösseres Stück Coaks hergestellt [1]).

Die elektromotorische Kraft der Kohlenelemente ist sehr wenig kleiner wie die der Grove'schen Kette, ihr Widerstand je nach der Grösse und Beschaffenheit der Kohlen verschieden, jedoch meist etwas grösser als der jener Kette [2]).

Die Cylinder von Bunsen'scher Kohle enthalten oft in Folge des Schwefelkiesgehaltes der Steinkohle, aus der sie geformt werden, eine gewisse Menge von Schwefeleisen, $Fe_7 S_8$. Für sich entwickeln sie dann in verdünnten Säuren kein Schwefelwasserstoffgas, wohl aber, wenn man sie in denselben mit einer amalgamirten Zinkplatte zu einem galvanischen Element verbindet. Der Grund hiervon ist nach Meidinger [3]) folgender: Schwefeleisen, $Fe_7 S_8$, erhalten durch Glühen von Schwefelkies oder durch Zusammenschmelzen von Schwefel und Eisen, wird von concentrirter Salpetersäure nicht angegriffen, indem es wahrscheinlich in derselben in ähnlicher Weise passiv wird, wie reines Eisen; wohl aber löst es sich in verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure auf. Mit der negativeren Kohle zu einem Element in diesen Säuren combinirt, löst es sich nicht, da hier Sauerstoff an demselben auftritt und es passiv macht. Ist daher das Schwefeleisen in Kohle eingesprengt, so entwickelt dieselbe beim Einsenken in die verdünnten Säuren keinen Schwefelwasserstoff. Wird die Kohle in den Säuren mit Zink zu einem Element zusammengesetzt, so entwickelt sich jetzt an der Kohle Wasserstoff. Dieser verhindert die durch den Localstrom zwischen Kohle und Schwefeleisen an letzterem auftretende Sauerstoffentwicklung, verbindet sich mit einem Atom des Schwefels in dem Schwefeleisen zu Schwefelwasserstoff, und die übrigbleibenden 7 FeS lösen sich nun ohne Abscheidung von Schwefel in der verdünnten Säure auf.

283 Endlich hat man das Platin der Grove'schen Kette nach dem Vorgange von Hawkins [4]) in den sogenannten Eisenelementen durch Eisen ersetzt, welches sich nach den später zu erwähnenden Erfahrungen

---

[1]) Um schnell eine Säule von mehreren Bunsen'schen Elementen in wieder und ausser Thätigkeit setzen zu können, theilt d'Almeida (Compt. rend. T. LXXI, S. 774. 1870*) einen Kasten durch Guttaperchaplatten in Abtheilungen. Aus dem unteren Theile derselben gehen an der Aussenseite des Kastens verticale Röhren hinauf, die alle durch Kautschukröhren mit einer einzigen Röhre verbunden sind. Diese ist an den Tubulus einer unten tubulirten und mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten Flasche befestigt, durch deren Hebung und Senkung die Abtheilungen schnell gefüllt und entleert werden können. In den Abtheilungen befinden sich die Zink- und Thoncylinder mit den Kohlen. Letztere werden durch eine ähnliche Röhreneinrichtung mit Salpetersäure gefüllt. Indess werden die Kautschukröhren von letzterer doch bald zerfressen. Durch Befestigen aller Theile der Säule in den Abtheilungen und Schliessen derselben durch einen Deckel, der sich auf ein um den Kasten gelegtes Kautschukband aufdrückt, wird die Säule leicht transportabel. — [2]) Man vergleiche auch Müller, Fortschritte, S. 255 u. flgde. — [3]) Meidinger, Dingl. Journ. Bd. CXLVIII, S. 360. 1858*. — [4]) Hawkins, Phil. Mag. Vol. XVI, p. 115. 1840*.

in concentrirter Salpetersäure stark elektronegativ verhält und sich in derselben nicht löst, passiv ist.

Man bedient sich nach Schönbein gusseiserner Cylinder, in die man Thoncylinder hineinsetzt, welche mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt sind und die Zinkcylinder enthalten. Der Zwischenraum zwischen dem Thoncylinder und Eisencylinder wird mit Salpetersäure gefüllt, der man ein Drittel an Schwefelsäurehydrat zusetzt, um sie stets concentrirt zu erhalten, wenn darin durch die Oxydation des polarisirenden Wasserstoffs Wasser erzeugt wird. — Man kann auch den Zinkcylinder aussen um den Thoncylinder herumsetzen, und Eisencylinder von der Form der massiven Zinkcylinder der Daniell'schen und Bunsen'schen Kette (Fig. 153) in den Thoncylinder setzen.

Die elektromotorische Kraft und der Widerstand der Eisenkette sind fast dieselben, wie die der Grove'schen Kette bei gleicher Construction.— So sehr in dieser Beziehung die Eisenelemente zu empfehlen sind, so stellen sich doch einige Uebelstände dem allgemeineren Gebrauch derselben entgegen. Bei zu lange dauernder Schliessung der Elemente, wenn sich das Säuregemisch zu sehr verdünnt, wird das Eisen leicht activ und löst sich unter bedeutender Entwickelung von untersalpetersauren Dämpfen in der Salpetersäure. Man kann deshalb die Säure nicht sehr lange verwenden, und muss bei wiederholtem Gebrauch stets von Neuem Schwefelsäure hinzuschütten. Ein zweiter Uebelstand ist der, dass sich stets ein dicker Absatz eines in der Säure unlöslichen Eisensalzes bildet, welches sehr bald die Säure zu weiterem Gebrauch untauglich macht.

384 Man hat in der Grove'schen und Bunsen'schen Kette, wie in der Daniell'schen, die verdünnte Schwefelsäure am Zink durch Kochsalzlösung, Lösung von Glaubersalz u. s. f. ersetzt. Die dort erwähnten Erhöhungen der elektromotorischen Kraft und des Widerstandes treten auch hier ein.

Die Salpetersäure in jenen Elementen hat man gleichfalls durch andere billigere oxydirende Lösungen zu ersetzen versucht, um zugleich der Bildung der höchst lästigen Dämpfe von Untersalpetersäure zu entgehen; indess sind die Bemühungen noch nicht von besonderem Erfolge gekrönt worden.

Man muss bei der Vertauschung der Flüssigkeit an dem negativen Metall hauptsächlich folgende Punkte berücksichtigen:

1) Ob die Flüssigkeiten die Polarisation völlig aufheben.

2) Wie viel Sauerstoff sie in einem gleichen Volumen dem an dem Platin oder der Kohle abgeschiedenen Wasserstoff im Vergleich zur Salpetersäure zu liefern vermögen.

3) Wie die elektromotorische Kraft und der Widerstand sich im Verhältniss zu den gleichen Werthen bei Anwendung der Salpetersäure gestaltet.

4) Welches der jedesmalige Preis des durch die Flüssigkeiten gelieferten Aequivalentgewichtes der den Wasserstoff oxydirenden Substanz ist.

Zunächst hat Bunsen[1]) versucht, in seinen Elementen eine Lösung chromsaurem Kali[2]), von chlorsaurem Kali, ein Gemenge von Braun-ı und Kochsalz anzuwenden, jedoch ohne dabei eine gehörig constante kung zu erhalten. Besser eignet sich nach Poggendorff (§. 247) omsäurelösung, oder dafür ein Gemisch von 3 Thln. doppelt chrom-es Kali und 4 Thln. Schwefelsäurehydrat mit 18 Thln. Wasser. Die ntität der Schwefelsäure ist so gewählt, dass sie mit dem aus dem msauren Salze reducirten Chromoxyd und dem darin enthaltenen Chromalaun bilden kann. Buff (§. 251) wendet auf 100 Theile ser 12 Theile doppelt chromsaures Kali und 25 Theile Schwefelsäure-rat an. Endlich kann man zweckmässig die §. 273 a. erwähnte omsäuremischung von Bunsen verwenden.

Die elektromotorische Kraft der Grove'schen Kette, in der die Sal-rsäure durch Chromsäure ersetzt ist, ist etwa nur $^2/_3$ von der der öhnlichen Grove'schen Kette; die der Bunsen'schen Kette wird da-n im Verhältniss von 100 : 102,5 (Poggendorff, §. 247), oder : 109 (Buff, §. 251) erhöht. Dagegen ist der Widerstand der Chrom-eelemente grösser ($^6/_5$ bei der Grove'schen, $^{12}/_6$ bei der Bunsen'-n Kette nach Poggendorff, bei dem Gemenge von Buff $^{194}/_{152}$), nuthlich wegen Abscheidung von Chromoxyd in den Poren des Thon-ıders, welche man indess wohl durch Zusatz grösserer Mengen Schwe-ure, wie bei dem Bunsen'schen Gemenge vermeiden kann. Zudem ält die eben erwähnte Chromsäurelösung im gleichen Volumen nur o viel disponiblen Sauerstoff, als die Salpetersäure. Bei Strömen von serer Intensität, bei denen der Wasserstoff in grosser Dichtigkeit an elektronegativen Platten abgeschieden wird, findet er daher in der etersäure noch eine hinreichende Menge Sauerstoff zur Oxydation, ler Chromsäurelösung nicht mehr. Bei Anwendung der letzteren et dann leicht eine Polarisation statt. (Ueber die einfachen Chrom-eketten mit einer Flüssigkeit vgl. §. 273 und 273 a.)

Thomsen[3]) setzt diese Elemente aus Kupfer in verdünnter Schwefel-e ($^1/_4$) und Kohle in einem Gemenge von zweifach chromsauren Kali, wefelsäure und Wasser zusammen. Die Indifferenz des Kupfers gegen dasselbe umgebende Säure vor dem Schliessen der Kette und die uchlosigkeit sollen das Element empfehlen; indess ist die elektromo-sche Kraft nur $^9/_{10}$ von der des Daniell'schen Elementes.

285 Salpetersaures Kali und salpetersaures Natron[4]), auch chlorsaures i[5]) an Stelle der Salpetersäure heben wohl die Polarisation nicht völlig

[1]) Bunsen, Pogg. Ann. Bd. LIV, S. 420. 1841*. — [2]) Auch Leeson, Phil. Mag. T. XX, 62*; Warington, ibid. p. 393. 1842*. — [3]) Thomsen, Pogg. Ann. Bd. CXI, 92. 1860*. — [4]) Makrell, Phil. Mag. Bd. XXI, S. 61. 1842*. — [5]) Renoux u. leron, Compt. rend. T. XLVIII, p. 122. 1859*.

auf; besser jene Salze, gemengt mit Chlorwasserstoffsäure [1]). Man kann in letzterem Falle das Platin der Grove'schen Kette durch platinirtes Kupfer (erhalten durch Eintauchen von Kupferblech in schwach saure Lösung von Platinchlorid) ersetzen. — Auch salpetersaures Ammoniak [2]) an Stelle der Salpetersäure genügt nicht.

Eisenoxydsalze [3]) namentlich Eisenchlorid mit 4 bis 5 Proc. Salzsäure (ohne letztere ist der Strom nicht constant), und auch wohl mit Kochsalzlösung [4]) oder Königswasser [5]), sind bei Strömen von nicht zu grosser Intensität an Stelle der Salpetersäure in der Bunsen'schen Kette verwendet worden. Die elektromotorische Kraft (130 bis 137) ist grösser als die der Daniell'schen (100), kleiner als die der Bunsen'schen Kette (178) (vgl. Buff, §. 251, S. 377). Wird in diesen Ketten die Eisenlösung nicht stark angesäuert, so ist der Widerstand der nicht constant wirkenden Kette bedeutend. Delaurier [6]) verwendet in denselben eine Lösung von 20 Thln. Eisenvitriol in 36 Wasser, der 7 Thle. Schwefelsäurehydrat und 1 Thl. Salpetersäurehydrat hinzugefügt sind. Ein Gemenge von Braunstein und Schwefelsäure oder Salzsäure [7]) ist gleichfalls vorgeschlagen, aber nicht allgemein benutzt worden, ebenso wenig die Ersetzung der Salpetersäure durch Schwefelsäurehydrat, welches nur $^1/_{20}$ bis $^1/_{8}$ Salpetersäure enthält [8]). Es soll bei diesem Gemenge alle Salpetersäure zur Verwendung kommen. Indess ist sicherlich die Polarisation nicht aufgehoben.

Die Preise gleicher disponibler Sauerstoffmengen in der Kupfervitriollösung der Daniell'schen Kette (nach Abzug des Werthes des reducirten Kupfers), in den Ketten mit Salpetersäure, mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure, mit Gemengen von chlorsaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure, mit Braunstein und Schwefelsäure und mit Lösungen von Eisenchlorid verhalten sich etwa wie 9 : 9,7 : 17,7 : 10,7 : 1,45 : 1 [9]).

Endlich hat man auch statt der Salpetersäure eine mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuerte Pikrinsäurelösung vorgeschlagen [10]).

286 Das elektropositive Metall, Zink, ist gleichfalls durch andere Metalle ersetzt worden. Man hat namentlich in der Grove'schen Kette amalgamirtes Eisen statt desselben benutzt. Die elektromotorische Kraft ist indess nur $^3/_5$ von der der gewöhnlichen Grove'schen Kette [11]). — Auch

[1]) Dering, Dingl. Journ. Bd. CXLII, S. 332. 1856*. — [2]) Mullins, Inst. 1842. S. 429*. — [3]) Guignet, Compt. rend. T. XXXVII, p. 174. 1853*; vgl. auch Duchemin, Compt rend. T. LX, p. 458. 1865*; Carl, Rep. Bd. I, S. 256. 1866*; Reynolds, Polyt. C. Bl. S. 618. 1865*; Bacco, Le Technologiste 1861, p. 73*; Dingl. Journ. Bd. CLX, S. 75. 1866*. — [4]) Buff, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCII, S. 117. 1854*. — [5]) Gerardin, Dingl. Journ. Bd. CLXXX, S. 301. 1866*; Compt. rend. T. LXII, p. 700. 1866*; Carl, Rep. Bd. II, S. 158. 1866*. — [6]) Delaurier, Compt. rend. T. LXVII, p. 529. 1868*. — [7]) Leroux, Compt. rend. T. XXXVII. p. 588. 1853*. — [8]) Leroux, Compt. rend. T. XXXVII, p. 355. 1853*. — [9]) Schwarz, Dingl. Journ. Bd. CLXXI, S. 463. 1864*. — [10]) Duchemin, Compt. rend. T. LXIV, p. 760. 1867*; Dingl. Journ. Bd. CLXXXVI, S. 157. 1867*. — [11]) Münnich, Pogg. Ann. Bd. LXVII, S. 361. 1846*; auch Reinsch, Dingl. Journ. Bd. CXC, S. 425. 1868*.

in der Eisenkette hat Schönbein[1]) die amalgamirten Zinkcylinder durch Eisencylinder; ebenso hat in der Eisenchloridkette Gérardin[2]) dieselben durch Eisenfeile, in die ein Eisenblech gesenkt ist, ersetzt. Wöhler und Weber[3]) haben nur aus Eisenblechcylindern, die in den beiden Säuren, der verdünnten Schwefelsäure und Salpetersäure standen, ihre Säulen construirt. Das in der Schwefelsäure befindliche Eisenblech kann man durch ein verzinntes Eisenblech ersetzen, welches ausserdem durch die Säure nicht direct angegriffen wird. In all diesen Fällen ist die elektromotorische Kraft kleiner als bei Anwendung des Zinks, da nach Poggendorff Eisen in verdünnter Schwefelsäure sich um 0,537 D, Zinn um 0,531 D negativ verhält gegen Zink. D = der elektromotorischen Kraft der Daniell'schen Säule (vgl. §. 247).

287 Von den vielen anderen Combinationen, welche zur Construction der Ketten vorgeschlagen worden sind, erwähnen wir nur noch folgende:

Kukla[4]) empfiehlt Ketten aus Antimon, oder besser Antimonlegirungen (Phosphorantimon, Chromantimon u. s. f.) in Salpetersäure mit ein wenig Braunstein und amalgamirtem Zink in Kochsalzlösung.

Bouillon[5]), bildet eine Kette aus reinem Silber in Königswasser ($^2/_3$ Chlorwasserstoffsäure, $^1/_3$ Salpetersäure, welches das Silber nicht angreift) und amalgamirtem Zink in verdünnter Schwefelsäure.

In der Kette von Doat[6]) wird Quecksilber in einer Lösung von Jodkalium einer Gaskohle oder einem Bunsen'schen Kohlencylinder in einer Lösung von Jod in Jodkalium gegenüber gestellt. Das Quecksilber löst sich auf und das gebildete Jodquecksilber löst sich im Jodkalium. Ein Zusatz von Zink zum Quecksilber vermehrt die Wirkung. Die elektromotorische Kraft dieser Kette ist nur $\frac{102}{175} = {}^4/_7$ von der der Daniell'schen (§. 254).

Marié Davy[7]) ersetzt in der Bunsen'schen Kette die verdünnte Schwefelsäure am Zink durch reines Wasser, die Salpetersäure an der Kohle durch einen Brei von schwefelsaurem Quecksilberoxydul (Hg_2SO_4) und Wasser. Es scheidet sich Quecksilber an der Kohle aus. Der bei der Daniell'schen Kette auftretende Uebelstand, dass die Kupferlösung zum Zink übertritt, und sich an diesem und in den Poren des Thoncylinders Kupfer abscheidet, ist hier vermieden, indem höchstens das übertretende Quecksilbersalz eine Amalgamation des Zinkcylinders bewirkt.

Eine besondere Einrichtung ist dieser Kette unter Vermeidung des Thoncylinders von Grenet[8]) gegeben, indem er auf dem Boden einer

[1]) Schönbein, Arch. de l'El. T. II, p. 286*. — [2]) Vergl. Citat [5]) auf vor. S. — [3]) Wöhler und Weber, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXVIII, S. 207. 1841*. — [4]) Kukla, Athen 1853, S. 1166*. — [5]) Bouillon, Compt. rend. T. LXIII, p. 943. 1866*; Carl, Rep. Bd. III, S. 196. 1867*. — [6]) Doat, Compt. rend. T. XLII, p. 856. 1856; T. XLIV, p. 143. 1857*. — [7]) Marié Davy, Cosmos, Bd. XV, S. 443. 1859*. — [8]) Grenet, Cosmos, T. XXIII, p. 433. 1863*.

Flasche schwefelsaures Quecksilberoxydul ausbreitet und das Quecksilbersalz mit Wasser übergiesst. Durch den Kork der Flasche senkt sich eine Platte von poröser Kohle in das Quecksilbersalz, welchem ein massiver Zinkcylinder gegenüber steht. Ueber der Salzschicht bildet sich bald eine Schicht verdünnter Schwefelsäure, so dass, wenn die Kette ruhig stehen bleibt, die Reihefolge der elektromotorischen Substanzen: Kohle, gelöstes Quecksilbersalz, Säure, Zink ist.

De Menua Appariccio[1]) stellt dieselbe Kette nach Art der Kette von Minotto (§. 276) zusammen, in welcher der Kupfervitriol durch schwefelsaures Quecksilberoxyd, die Kupferplatte durch eine Kohlenscheibe ersetzt ist, in welcher in der Mitte ein Kohlenstab als Elektrode steht.

Die elektromotorische Kraft dieser Ketten ist 125,7, wenn die der Daniell'schen 100 ist (§. 254).

Die Ströme dürfen bei Anwendung dieser Elemente indess nur geringe Intensität besitzen, da sonst das Salz nicht in hinlänglicher Menge sich löst, um allen Wasserstoff, der an der Kohle sich abscheidet, zu oxydiren. Die Kette würde also doch nur eine beschränkte Anwendung zu einzelnen technischen Zwecken haben [2]).

Der Anwendung des löslicheren schwefelsauren Quecksilberoxyds, $Hg\,SO_3$, steht der Umstand entgegen, dass das Salz zu oft erneuert werden müsste und im Handel nicht zu beziehen ist. Neuerdings sucht M. Davy (l. c.) das Quecksilbersalz durch einen Brei, Becquerel durch einen um einen Kupferdrath gegossenen festen Cylinder von schwefelsaurem Bleioxyd, Worlée[3]) durch einen mit Kochsalzlösung angemachten Brei von schwefelsaurem Bleioxyd, in dem eine Bleiplatte steht, zu ersetzen.

288 Aehnliche Ketten sind neuerdings unter Anwendung von Chlorsilber construirt worden.

Warren de la Rue und Müller[4]) stellen in einer Lösung von 25 Gramm Kochsalz in 1 Liter Wasser einen mit einem Cylinder von geschmolzenem Chlorsilber umgebenen Silberdrath einer amalgamirten Zinkplatte gegenüber. Der Silberdrath ist etwa 15^{ctm} lang, $0{,}7^{mm}$ dick, der umgebende Chlorsilbercylinder hat 64^{mm} Länge und $6{,}5^{mm}$ Durchmesser. Die elektromotorische Kraft der Kette ist etwa gleich der der Daniell'schen. Pincus[5]) dagegen verwendet das Chlorsilber in Pulverform. In ein Reagirglas von 2^{ctm} Weite und 20^{ctm} Länge ist ein kleiner fingerhutförmiger Becher von reinem Silberblech von etwa 3^{ctm} im Quadrat Oberfläche gestellt, welcher mit Chlorsilber (etwa 1,5 Gramm) gefüllt ist und einen mit Guttapercha überzogenen Leitungsdrath trägt, der aus dem Glase hervorragt. Das Glas ist mit verdünnter Schwefelsäure oder Koch-

[1]) De Menua Appariccio, Mondes T. VII, S. 522*. — [2]) Vgl. auch Gaugain, Compt. rend. T. LXVIII, p. 808. 1869*. — [3]) Worlée, Dingl. Journ. Bd. CLXIII, S. 108. 1862*. — [4]) Warren de la Rue und Müller, Compt. rend. T. LXVII, p. 794. 1868*; Pogg. Ann. Bd. CXXXV, S. 496*. — [5]) Pincus, Pogg. Ann. Bd. CXXXV, S. 167. 1868*.

salzlösung bis auf $^4/_5$ gefüllt und mit einem Kork geschlossen, durch den ein durch eine Glasröhre isolirter Kupferdrath hindurchgeht, welcher in der Flüssigkeit eine amalgamirte Zinkplatte trägt. Mehrere solche Elemente werden zur Säule vereint. — Bei dichteren Strömen dürfte indess bei den Chlorsilberketten ebenso, wie bei den Ketten mit Blei- und Quecksilbersalzen die Polarisation nicht völlig aufgehoben sein.

Eigenthümlich in ihrer Zusammensetzung, wenn auch nicht praktisch, ist die Kette von Lacassagne und Thiers[1]). Sie nehmen zwei concentrische Tiegel, füllen den Zwischenraum mit Kochsalz, setzen einen Eisencylinder hinein, und füllen den inneren Tiegel mit Chloraluminium, in welches ein Kohlencylinder gesetzt wird. Beim Rothglühen und Verbinden des Kohlen- und Eisencylinders erhält man einen starken Strom, und es scheidet sich metallisches Aluminium an der Kohle aus.

Die verschiedenen Vorschläge, bei der Verbindung mehrerer constanter Elemente zu einer Säule die beiden in ihnen vereinten Metalle und Thonzellen an besonderen Rahmen zu befestigen, um so die Säule schnell aus einander nehmen zu können, haben sich bis jetzt noch nicht als praktisch bewährt[2]).

289 Ausser den angeführten Ketten könnte man den §. 247 u. flgde. aufgezählten Bestimmungen der elektromotorischen Kräfte noch manche Combinationen entnehmen, welche bedeutende elektromotorische Kräfte liefern, und bei denen auch durch Fortschaffung des polarisirenden Wasserstoffs an der negativen Erregerplatte die durch denselben bewirkte Schwächung der Stromintensität vermieden wird. Alle diese Combinationen sind indess zu kostbar, um allgemeiner angewendet zu werden.

Die meisten der angeführten Constructionen der Säule haben für längere oder kürzere Zeit in technischer oder medicinischer Beziehung eine grössere oder geringere Anwendung gefunden. Für wissenschaftliche, physikalische Zwecke sind indess bisher nur die Daniell'sche und Grove'sche Kette in ihren einfacheren Formen, die Bunsen'sche Kette in ihren verschiedenen Constructionen, auch wohl die Eisenchloridkette und für kürzeren Gebrauch die einfache Chromsäurekette allgemeiner zur Anwendung gekommen. In einzelnen Fällen kann auch noch eine Kette nach der Construction Fig. 139 mit nur einer Flüssigkeit, oder ein Hare'scher Calorimotor, ein Wollaston'sches Element ganz brauchbar sein, namentlich wenn man schnell einen, wenn auch nur kurze Zeit andauernden Strom benutzen will.

---

1) Lacassagne und Thiers, Cosmos, T. VIII, p. 253*; Pogg. Ann. Bd. XCVIII, S. 306. 1856*. — 2) Silliman, Mech. Mag. Bd. XXXVII, S. 544*; Pogg. Ann. Bd. LX, S. 405*; Tasché, Dingl. polyt. Journ. Bd. XCVI, S. 273. 1851*; du Moncel, Compt. rend. T. LXXXVII, p. 713* u. Andere.

·hliessung die Kette geöffnet, so zeigt sich die elek-
neuer Schliessung grösser als vorher. So lange
in dem Element noch nicht ganz farblos ge-
enthält, ändert sich die elektromotorische
·ch dem Farbloswerden der Lösung tritt
d der Strom nimmt wie bei den Ele-
nell ab.

her, dass chemische Veränderun-
Kette durch den Strom selbst
Widerstand ab, indem sich
tränkt. Zugleich fallen
chen Kette bei kurzer
ler Waltenhofen'-
ne'schen Methode.
zu, indem sich
rs aus derselben
den Zinkcylinder all-
die einen bedeutenderen
are. Ein ähnliches Verhältniss
ösung statt der verdünnten Schwe-
ler alkalischen Salze bei äquivalentem
sser leiten als die Lösungen der Zinksalze.
elektromotorischen Vorgänge das Volumen der
lech vermindert, indem der Strom die Flüssigkeit
nder durch die Thonwand hinführt. Die dadurch ent-
ndifferenz bringt gleichfalls eine Vermehrung des Wider-
ror. Hält man die Flüssigkeit in der Abtheilung, aus der sie
re Abtheilung des Elementes übertritt, auf constantem Niveau,
e Intensität des Stromes viel beständiger.

nahme der elektromotorischen Kraft ist bedingt, einmal durch
inderungen der Metallplatten der Kette, durch Veränderung
ösung, in welche allmählich von der Zinkseite des Thoncylin-
nte Säure oder Zinkvitriollösung oder die sonst den Zink-
gebende Flüssigkeit eintritt, wodurch sich auch zuletzt Zink
pferblech abscheidet; dann auch, wenn die Kette längere Zeit
t, und die Kupferlösung am Kupfer ziemlich erschöpft ist,
nicht mehr vollständige Beseitigung der Polarisation, indem
stoff am Kupferblech sich ausscheidet. — Diffundirt die Kupfer-
amalgamirten Zinkcylinder, so fällt auf demselben Kupfer
ildet sich Kupferamalgam, und auch hierdurch kann sich die
rische Kraft vermindern.

sser der Widerstand des gesammten Schliessungskreises des
st, desto langsamer gehen die durch den elektrischen Strom

---

ltenhofen, Pogg. Ann. Bd. CXXXIV, S. 234. 1868*.

290 Die schnelle Abnahme der Intensität des Stromes der Elemente mit einer Flüssigkeit, welche hauptsächlich durch die Verminderung ihrer elektromotorischen Kraft in Folge der Abscheidung des elektromotorisch wirkenden Wasserstoffs auf ihrer negativen Erregerplatte bedingt ist, haben wir schon früher hervorgehoben.

Auch der Widerstand dieser Elemente nimmt häufig mit dauernder Schliessung, namentlich bei stärkerer Stromintensität bedeutend zu, indem sich Gas- und Flüssigkeitsschichten auf der Oberfläche der elektronegativen Platte (z. B. der Kupferplatte eines Elementes Zink-Kupfer in verdünnter Schwefelsäure) niederschlagen, die einen Ueberlegungswiderstand bedingen. Bestimmt man den Widerstand eines solchen Elementes nach der Methode von Ohm und Wheatstone, also bei stärkerer Stromintensität, oder nach der Methode von Waltenhofen (§. 181), so erscheint er im ersten Fall 3 bis 4 mal so gross als im letzteren. Sind die Platten nicht durch ein poröses Diaphragma getrennt, so könnte auch eine Abnahme des Widerstandes durch Ueberführung von Zink bis zur Kupferplatte eintreten [1]).

Bei den sogenannten constanten Elementen, dem Daniell'schen, Grove'schen, Bunsen'schen ändert sich ebenfalls, wenn auch viel langsamer, die Intensität der Ströme, indem sowohl die elektromotorische Kraft, als auch der innere Widerstand der Elemente sich ändert. — Genauere Angaben über diese Aenderungen lassen sich nicht gut hinstellen, da sie mit der Vergrösserung und Verkleinerung des Widerstandes des Schliessungskreises der Kette, also der Intensität ihres Stromes, verschieden schnell vor sich gehen.

Im Allgemeinen lassen sich aber folgende Punkte feststellen, welche auch besonders von Petruschefsky [2]) hervorgehoben worden sind. Der Widerstand der Ketten wurde von ihm durch Messung der Intensität ihres Stromes an einem Galvanometer nach Einschaltung eines Rheostaten in den Schliessungskreis bestimmt; die elektromotorische Kraft der Ketten wurde nach der Fechner'schen Methode gemessen, indem in einem bestimmten Moment in die Schliessung ein grosser Widerstand und ein sehr empfindliches zweites Galvanometer eingeschaltet wurde. Die aus der Ablenkung der Nadel des letzteren bestimmte Intensität des Stromes entsprach dann direct der elektromotorischen Kraft.

Bei den Daniell'schen Elementen ändert sich Anfangs die elektromotorische Kraft kaum; erst nach einiger Zeit, etwa einer Stunde, nimmt sie langsam ab. Der Widerstand nimmt auch zuerst ab, aber schneller als die elektromotorische Kraft, wodurch anfänglich eine Zunahme der Intensität des Stromes bedingt ist. Nachher nimmt der Widerstand zu, während die elektromotorische Kraft fortfährt abzunehmen, daher vermindert sich die Intensität schneller, als jene beiden Grössen einzeln sich ändern.

---

[1]) Waltenhofen, Pogg. Ann. Bd. CXXXIV, S. 241. 1868*. — [2]) Petruschefsky, St. Petersbourg, T. XI, p. 342. 1853 et T. XV, p. 336. 1857*; vgl. auch Archives T. IV, p. 85. 1859*.

Wird nach längerer Schliessung die Kette geöffnet, so zeigt sich die elektromotorische Kraft bei neuer Schliessung grösser als vorher. So lange als die Kupfervitriollösung in dem Element noch nicht ganz farblos geworden ist, also noch Kupfer enthält, ändert sich die elektromotorische Kraft um nicht mehr als $^1/_{11}$. Nach dem Farbloswerden der Lösung tritt eine bedeutende Polarisation ein, und der Strom nimmt wie bei den Elementen mit einer Flüssigkeit sehr schnell ab.

Diese Vorgänge rühren offenbar daher, dass chemische Veränderungen in den Flüssigkeiten der Daniell'schen Kette durch den Strom selbst hervorgebracht werden. Zuerst nimmt der Widerstand ab, indem sich der Thoncylinder mit den Lösungen vollständig tränkt. Zugleich fallen die Widerstandsbestimmungen bei der Daniell'schen Kette bei kurzer Schliessung und einem schwachen Strome nach der Waltenhofen'schen [1]) Methode grösser aus, als nach der Wheatstone'schen Methode. Später nimmt der Widerstand der Daniell'schen Kette zu, indem sich die Kupfervitriollösung in Folge der Reduction des Kupfers aus derselben verdünnt, und namentlich die verdünnte Säure um den Zinkcylinder allmählich in Lösung von Zinkvitriol übergeht, die einen bedeutenderen Widerstand ausübt, als die verdünnte Säure. Ein ähnliches Verhältniss tritt ein bei Anwendung von Kochsalzlösung statt der verdünnten Schwefelsäure, da auch die Lösungen der alkalischen Salze bei äquivalentem Salzgehalt im Allgemeinen besser leiten als die Lösungen der Zinksalze. Zugleich wird durch die elektromotorischen Vorgänge das Volumen der Lösung an dem Zinkblech vermindert, indem der Strom die Flüssigkeit zu dem Kupfercylinder durch die Thonwand hinführt. Die dadurch entstehende Niveaudifferenz bringt gleichfalls eine Vermehrung des Widerstandes hervor. Hält man die Flüssigkeit in der Abtheilung, aus der sie in die andere Abtheilung des Elementes übertritt, auf constantem Niveau, so bleibt die Intensität des Stromes viel beständiger.

Die Abnahme der elektromotorischen Kraft ist bedingt, einmal durch Oberflächenänderungen der Metallplatten der Kette, durch Veränderung der Kupferlösung, in welche allmählich von der Zinkseite des Thoncylinders verdünnte Säure oder Zinkvitriollösung oder die sonst den Zinkcylinder umgebende Flüssigkeit eintritt, wodurch sich auch zuletzt Zink auf dem Kupferblech abscheidet; dann auch, wenn die Kette längere Zeit gewirkt hat, und die Kupferlösung am Kupfer ziemlich erschöpft ist, durch die nicht mehr vollständige Beseitigung der Polarisation, indem nun Wasserstoff am Kupferblech sich ausscheidet. — Diffundirt die Kupferlösung zum amalgamirten Zinkcylinder, so fällt auf demselben Kupfer nieder, es bildet sich Kupferamalgam, und auch hierdurch kann sich die elektromotorische Kraft vermindern.

Je grösser der Widerstand des gesammten Schliessungskreises des Elementes ist, desto langsamer gehen die durch den elektrischen Strom

---

1) v. Waltenhofen, Pogg. Ann. Bd. CXXXIV, S. 234. 1868*.

im Elemente erzeugten Veränderungen vor sich, desto langsamer ändert sich daher auch die Intensität seines Stromes.

Wird, wie in Eisenlohr's Elementen, die Schwefelsäure des Daniell'schen Elementes durch die schlechter leitende Weinsteinlösung ersetzt, so bleibt die Intensität des Stromes constanter, als die der gewöhnlichen Daniell'schen Elemente, selbst wenn in beiden Fällen die Stromintensität durch Einfügung entsprechender Drathlängen auf den gleichen Werth gebracht wird. Dies rührt wohl daher, dass hier die Bildung von Zinksalz den Widerstand nicht so sehr vermehrt, als bei Anwendung von verdünnter Schwefelsäure.

In dem Grove'schen Element findet etwas ganz Aehnliches statt. Zuerst nimmt die elektromotorische Kraft und der Widerstand ab; letzterer jedoch stärker, als erstere; daher eine Zunahme der Intensität des Stromes. Nachher nimmt die elektromotorische Kraft ein wenig, etwa um 1 Proc. zu (vielleicht in Folge der Bildung von Untersalpetersäure am Platin?), der Widerstand aber gleichfalls, nur in einem grösseren Verhältniss, daher eine Abnahme der Stromstärke, die sich beschleunigt, indem nachher bei fortschreitender Verdünnung der Salpetersäure durch das in ihr in Folge der Oxydation des Wasserstoffs gebildete Wasser auch die elektromotorische Kraft abnimmt und zuletzt eine Polarisation sich herstellt.

In der Bunsen'schen Kette bleibt die elektromotorische Kraft längere Zeit constant, statt zuzunehmen; sonst zeigen sich dieselben Erscheinungen.

Wird in der Bunsen'schen Kette eine Chromsäurelösung an Stelle der Salpetersäure benutzt, so nimmt die Stromintensität nach der Schliessung allmählich zu. Diese Zunahme hört beim Oeffnen auf, stellt sich aber bei neuer Schliessung wieder her. Sie ist nach Buff[1]) vielleicht durch die elektromotorische Wirkung des in den Poren der Kohle reducirten Chromoxydes bedingt, welches sich beim Oeffnen der Kette wieder auflöst.

III. Anhang. Stromregulatoren.

291 Es ist zuweilen erforderlich, wenn sich der Widerstand und die elektromotorische Kraft einer Kette mit der Zeit ändern, dennoch die Intensität des Stromes in ihrem Schliessungskreise constant zu erhalten. Es kann dies einmal mit Hülfe der §. 158 u. flgde. beschriebenen Rheostaten geschehen. Man schaltet einen solchen Apparat in die Schliessungskreise ein und vermindert den Widerstand, wenn die Stromintensität abnimmt, vermehrt ihn dagegen, wenn sie zunimmt, bis sie wieder ihre frühere Grösse erreicht hat.

---

1) Buff, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CI, S. 1. 1857*.

In selteneren Fällen sucht man diese Regulirung der Stromintensität ·ch selbstthätige Stromregulatoren zu erzielen.

Man hat dieselben öfters so construirt, dass die eine Erregerplatte ·˙ Kette, z. B. der im Inneren des Thoncylinders angebrachte Zinkinder des Daniell'schen oder Bunsen'schen Elementes an dem einen de eines Wagebalkens aufgehängt wurde, dessen anderes Ende einen ticalen Magnetstab trug. Dieser Stab hing unter einer mit ihrer Axe tical gestellten hohlen Kupferdrathspirale, durch welche der Strom der ;te geleitet wurde, in der Art, dass die Spirale ihn abstiess und lurch den Zinkcylinder aus der Flüssigkeit in der Kette hob. Wird Strom schwächer, so nimmt die Abstossung der Spirale gegen den enstab ab, der Zinkcylinder sinkt tiefer in die Flüssigkeit und der om wächst durch Verminderung des Widerstandes.

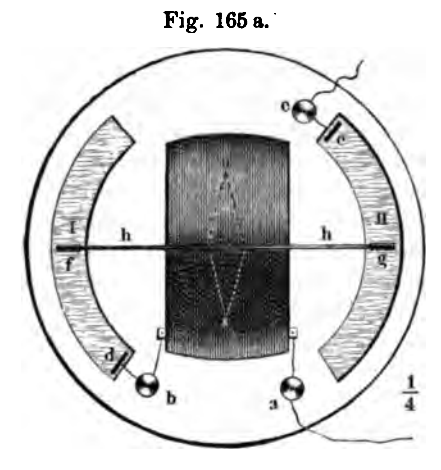
Die in dieser und ähnlicher Art construirten Regulatoren erhalten ess die Stromintensität nie ganz constant.

292

Einen auf einem ähnlichen Princip beruhenden selbstregulirenden eostat hat F. Kohlrausch [1]) angegeben.

In einem Multiplicatorrahmen (Fig. 165 a), dessen Windungen dem gnetischen Meridian parallel sind, schwebt an einem Faden eine an einem Metallbügel *h* befestigte Magnetnadel *ns*. Neben dem Multiplicator sind zwei zur Drehungsaxe der Nadel concentrische Porcellantröge I und II aufgestellt, die mit Lösung von Kupfervitriol gefüllt sind, und in welche die mit den Klemmschrauben *b* und *c* verbundenen Kupferelektroden *d* und *e* eintauchen. Der die Magnetnadel tragende Bügel endet in zwei in die Tröge eintauchende Kupferplatten *f* und *g*.

Fig. 165 a.



› Klemmschraube *b* ist mit dem einen Ende des Multiplicatordrathes, Klemmschraube *a* mit dem anderen Ende desselben verbunden. Durch Klemmschrauben *a* und *c* wird der Apparat in den Schliessungskreis ; zu regulirenden Stromes eingefügt. Derselbe durchfliesst sodann hineinander von *a* aus den Multiplicator, den Trog I von *d* bis *f*, sodann ı Bügel *h* und den Trog II von *g* bis *e*, und tritt bei Klemmschraube *c* ;. Die Nadel wird hierdurch abgelenkt. Die Richtung des Stromes

[1]) Kohlrausch, Pogg. Ann. Bd. CXXXII, p. 266. 1867*.

wird so gewählt, dass sich die Platten *g* und *f* von *e* und *d* entfernen. Wird der Strom schwächer, so vermindert sich die Ablenkung der Nadel, die Platten *g* und *f* nähern sich wiederum den Platten *e* und *d*. Dadurch wird die in dem Schliessungskreis befindliche Strecke der Kupfervitriollösung in den Trögen verkürzt, und die Stromintensität nimmt wieder zu.

Dieser Apparat ist, wie die Versuche von Kohlrausch zur Genüge beweisen, sehr wohl geeignet, die Grösse der Stromesschwankungen bedeutend zu vermindern. Völlig kann er sie indess nicht aufheben, denn wenn z. B. bei Abnahme der Stromintensität die Magnetnadel aus ihrer mehr oder weniger transversalen Stellung zurückweicht, und dadurch ein Theil der Kupfervitriollösung in den Trögen aus dem Schliessungskreise ausgeschaltet wird, so würde, wenn hierdurch die Intensität die frühere würde, die Nadel nothwendig ihre frühere Stellung wieder einnehmen und so der alte Widerstand wieder hergestellt werden müssen, was von Neuem die verminderte Stromintensität herbeiführte. Es wird also nur eine langsamere Aenderung der Intensität erzielt.

293 Ein anderer Voltastat ist von Guthrie [1]) angegeben. In einem Glascylinder befindet sich Quecksilber und darüber verdünnte Schwefelsäure. Der Cylinder ist durch einen Kork geschlossen, durch welchen ein langes getheiltes Rohr bis in das Quecksilber führt. Ausserdem sind in dem Kork die Zuleitungsdräthe der in die verdünnte Schwefelsäure eintauchenden Elektroden und ein zweites, oben mit einer kleinen Oeffnung versehenes Rohr befestigt. Letzteres ist mit Leinenzeug gefüllt, um die aufspritzenden Tropfen der Schwefelsäure aufzuhalten. Besitzt der durch den Apparat geleitete Strom eine gewisse Intensität, so können die elektrolytisch entwickelten Gase nicht schnell genug aus der kleinen Oeffnung entweichen; das Niveau der Schwefelsäure wird herabgedrückt und dadurch steigt das Quecksilber in dem getheilten Rohre. Indem so die Elektroden weniger tief in die Säure tauchen, wird die Stromintensität und Gasentwickelung vermindert. So regulirt der Strom sich selbst.

---

1) Guthrie, Phil. Mag. [4] T. XXXV, p. 334. 1868*; Arch. de Genève. N. S. T. XXXII, p. 314*.

II.

ELEKTROCHEMIE.

Erstes Capitel.

Elektrolyse.

I. Allgemeine Resultate.

Unterbricht man den Kreis einer galvanischen Leitung an irgend 294 Stelle durch verschiedene, chemisch zusammengesetzte Körper, so n viele von ihnen durch den Strom in ihre näheren Bestandtheile gt, welche sich an den in den Körpern befindlichen Enden der Stromg ausscheiden; dagegen bleiben die Körper an allen Stellen zwischen Enden der Leitung völlig unverändert. Diese Enden, die Wege, welche der galvanische Strom in die Körper eintritt, bezeichnet gewöhnlich mit dem Namen der Elektroden, und zwar die mit positiven Pol der Säule verbundene Elektrode als positive Elekle oder Anode, die mit dem negativen Pol verbundene als nega- Elektrode oder Kathode. Diese Namen sind gebildet, indem sich den Strom der positiven Elektricität von Ost nach West ge- t, und mit der Sonne auf- und niedergehend denkt. Die von den len der Säule abgeleiteten Namen der Elektroden: Zinkode (+) Platinode (—) haben keinen dauernden Eingang gefunden, ebenso er Wasserzersetzung durch den Strom entnommenen: Sauerstoffpol Wasserstoffpol. Den Process der galvanischen Zersetzung bezeichnet mit dem Namen der Elektrolyse; die Körper, welche überhaupt den Strom zersetzbar sind, nennt man Elektrolyte, die durch Elektrolyse abgeschiedenen Stoffe Ionen (eigentlich Ionten). Enthend dem Gesetz, dass entgegengesetzt elektrische Körper sich an- n, nennt man den Bestandtheil des Elektrolyten, welcher an der iven Elektrode sich abscheidet, den elektronegativen Bestand- l desselben oder das Anion, den Bestandtheil, welcher sich an der

negativen Elektrode abscheidet, den **elektropositiven Bestandtheil** oder **Kation**. Die meisten dieser Namen sind von **Faraday**[1]) gebildet.

Die galvanisch-chemische Zersetzung ist zuerst im Jahre 1800 von **Nicholson** und **Carlisle**[2]) wahrgenommen worden, als sie, um den Contact des Leitungsdrathes mit den Polplatten ihrer Säule inniger zu machen, einen Tropfen Wasser zwischen diese und das Ende des Leitungsdrathes brachten. Die Gasentwickelung zeigte eine Zersetzung des Wassers an, welche bald von ihnen und von anderen Beobachtern in grösserem Maassstabe ausgeführt wurde.

295 Um durch den galvanischen Strom zersetzbar zu sein, müssen die einzelnen Theilchen der chemischen Verbindungen frei beweglich sein, so dass sie überhaupt den elektrischen Anziehungen und Abstossungen folgen können. Feste Körper, wie Glas, werden nicht durch den Strom zersetzt, selbst wenn sie Elektrolyte sind. Erst wenn sie geschmolzen, oder wenigstens durch Hitze erweicht oder durch Lösung in den flüssigen Zustand übergeführt sind, folgen sie der Einwirkung des Stromes.

Wir haben schon §. 26 angeführt, dass die Körper, welche den galvanischen Strom leiten, in zwei Gruppen zerfallen: in **Leiter erster Classe**, zu denen die einfachen Metalle, die festen Legirungen, einige Superoxyde und Schwefelmetalle u. s. f. gehören, die durch den Strom nicht zersetzt werden, und in **Leiter zweiter Classe**, die durch den Strom zersetzt werden. Zu diesen letzteren Körpern gehören die sogenannten binären Verbindungen, welche aus gleichen Aequivalentzahlen jener Elemente zusammengesetzt sind, wie die nach der Formel RO, RCl, RJ zusammengesetzten Oxyde, Chloride u. s. f. Ebenso sind zu ihnen die nach der Formel $R + SO_n$, $H + SO_n$ zusammengesetzten Sauerstoffsalze und Sauerstoffsäuren zu zählen, und endlich auch die dem Eisenchlorid, schwefelsauren Eisenoxyd analog zusammengesetzten Salze, die wir ebenfalls als aus gleichen Aequivalenten zusammengesetzte binäre Verbindungen ansehen können, wenn wir in ihnen dem Metallradical ein anderes Aequivalentgewicht beilegen, als in den einfachen, nach der Formel RCl zusammengesetzten Salzen. (So ist Eisenchlorür $= FeCl$, Eisenchlorid $= Fe_{2/3}Cl = feCl$, wenn wir $fe = {}^2/_3 Fe$ setzen.)

Diese Verbindungen zerfallen dann alle durch den Strom in ihre Bestandtheile, z. B. Chlorblei in Pb und Cl, schwefelsaures Kupferoxyd in Cu und SO_4, ebenso Schwefelsäurehydrat in H und SO_4, welches letztere sich secundär in SO_3 und O zerlegt, Eisenchlorid in fe und Cl u. s. f.

Wir könnten demnach die Zersetzbarkeit durch den Strom als eine Grundeigenschaft ansehen, durch welche überhaupt die aus gleichen Aequivalenten ihrer Bestandtheile zusammengesetzten binären Verbindungen charakterisirt sind. — Auf diese Weise sind alle Verbindungen Elektrolyte, deren Bestandtheile sich mit denen eines bekannten Elektro-

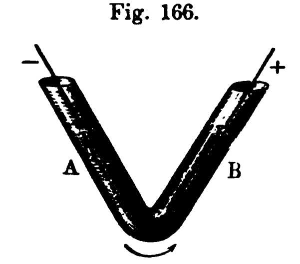
---

[1]) **Faraday**, Exp. Res. Ser. VII, §. 662 u. f. 1834*. — [2]) **Nicholson** u. **Carlisle** Nicholson's Journ. Bd. IV, S. 179, 1800; Gilb. Ann. Bd. VI, S. 340*.

tes, wie KCl, $CuSO_4$ u. s. f., durch doppelte Wahlverwandtschaft aususchen, also auch Kaliumeisencyanür, Sulfocyankalium u. s. f., in denen s Kalium durch Kupfer, der mit dem Kalium verbundene Atomcomplex irch Cl oder SO_4 ersetzt werden kann. Die Ionen dieser Verbindungen id eben die Substanzen, welche sich mit den Ionen eines bekannten einchen Elektrolytes hierbei austauschen. — Wir kommen auf die Einzeliten hiervon bei der speciellen Betrachtung der Elektrolysen zurück.

296 Alle übrigen Verbindungen, welche nicht metallisch leiten und nicht irch den Strom elektrolysirt werden, leiten zugleich den Strom überiupt nicht, so namentlich chemisch reines Wasser (die Beobachtunin von Nicholson u. A., welche die Zersetzbarkeit des Wassers nacheisen sollten, sind alle mit säure- oder salzhaltigem unreinen Wasser igestellt), ferner z. B. schweflige Säure SO_2, geschmolzene wasserfreie :hwefelsäure SO_3, Borsäure BO_3, Chlorphosphor PCl_5, Chlorschwefel SCl_3, ilorkohlenstoff C_4Cl_6, Zinnchlorid $SnCl_2$, Dreifach-Chlorarsenik $AsCl_3$, ünffach-Chlorantimon SbO_5, eine ganze Reihe organischer Verbindungen u. s. f. Bringt man dieselben im flüssigen Zustande in ein Uförmig gebogenes Rohr, Fig. 166, taucht in beide Schenkel desselben Platindräthe und verbindet dieselben mit den Polen einer beliebig starken galvanischen Säule, so findet keine Zersetzung statt [1]). Ebenso wenig bemerkt man an einem in den Stromkreis eingeschalteten Galvanometer auch nur die geringste Ablenkung der Magnetnadel.

Fig. 166.



Alle diese Körper, also auch das Wasser, können demnach nicht als inäre Verbindungen angesehen werden, in denen gleiche Aequivalente irer Grundbestandtheile mit einander vereint sind.

297 Die an den Elektroden abgeschiedenen Ionen wirken häufig secundär if die umgebenden Stoffe ein, wodurch die zu Tage tretenden Erscheiingen scheinbar ganz andere sein können, als diejenigen, welche direct in der Stromeswirkung abhängen. Es ist daher für das genaue Studium ir elektrolytischen Vorgänge durchaus nöthig, die primären und secun.ren Erscheinungen sorgfältig von einander zu trennen.

Durch viele Erfahrungen hat sich gezeigt, dass der reine elektrotische Process von den secundären, an den Elektroden durch emische Einwirkung der Ionen auf die Elektroden oder die Bestandeile des Elektrolyten stattfindenden chemischen Processen völlig iabhängig ist.

---

[1]) Faraday, Exp. Res. Ser. VII, §. 681 u. f. 1834*.

Die primären Resultate der Elektrolyse erhält man in allen Fällen sicher, wenn man die die Elektroden umgebenden Theile der Elektrolyten vor und nach der Zersetzung auf ihre elementare Zusammensetzung vollständig untersucht.

Die Wirkungen der Elektrolyse äussern sich nur an den Elektroden, in allen zwischen denselben liegenden Querschnitten bleibt der Elektrolyt ungeändert, so weit nicht durch zufällige secundäre Wirkungen, wie Diffusion, Niedersinken oder Aufsteigen der an den Elektroden abgeschiedenen schwereren oder leichteren Stoffe eine Aenderung seiner Zusammensetzung bedingt ist. Um demnach die reinen Resultate der Elektrolyse zu gewinnen, brauchen wir nur nach derselben den Elektrolyten an irgend einem Querschnitt zwischen den Elektroden, bis zu dem sich die secundären Einflüsse nicht erstreckt haben, zu zertheilen, und nun die beiden getrennten Theile vollständig, mit Einschluss der etwa beiderseits entwickelten Gase u. s. f., zu analysiren und das Resultat mit der Zusammensetzung des Elektrolyten zu beiden Seiten der Trennungsfläche vor der Elektrolyse zu vergleichen. Die gesammte Aenderung der Zusammensetzung, d. h. die Differenz der Summe aller Bestandtheile des Elektrolyten vor und nach der Elektrolyse an beiden Elektroden giebt das reine Resultat der Elektrolyse unmittelbar an.

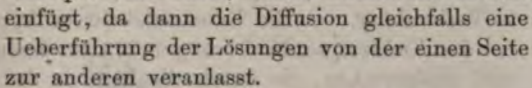
298 Bei der Elektrolyse geschmolzener Stoffe ist es schwierig, die secundäre Mischung der durch die Elektrolyse an den Elektroden abgeschiedenen Bestandtheile völlig zu vermeiden und so die Substanz in einem Querschnitt zwischen denselben unverändert zu erhalten.

Schmilzt man z. B. die Stoffe in Uförmigen Röhren, in deren Schenkel man metallische Elektroden einsenkt, so sinkt, wenn sich an der einen derselben ein specifisch schwererer Körper ausscheidet, derselbe bis in die Biegung der Röhren nieder und mischt sich leicht mit dem Inhalt des anderen Schenkels.

Zweckmässiger bedient man sich ꟽ förmiger Röhren, die man nach der Elektrolyse und nach dem Erstarren ihres Inhaltes an der mittleren Biegung zerschneidet. Die etwa im einen Schenkel niedersinkenden schwereren Stoffe gelangen kaum bis zu dieser Biegung; die leichteren bleiben ohnehin in dem Schenkel, wo sie abgeschieden sind.

299 Bei der Elektrolyse von Lösungen zersetzt man für die gewöhnlichen Demonstrationen die Lösungen in Uförmigen Röhren (Fig. 167), in deren Schenkel die Elektroden von Platinblech, welche an Dräthe von Platin angenietet sind, vermittelst zweier Korke eingesetzt werden. In die Korke kann man noch Glasröhren einkitten, durch welche man die entwickelten Gase ableitet. Die in beiden Schenkeln abgeschiedenen Stoffe mengen sich indess bei dieser Anordnung leicht, wenn während der Elektrolyse die Flüssigkeit in dem einen Schenkel schwerer wird, und dadurch nach der Zersetzung in die untere Biegung des Rohres

gelangt. Auch wird dies nicht völlig vermieden, wenn man in die Biegung ein Diaphragma von porösem Thon, Sand, Baumwolle u. s. f.



einfügt, da dann die Diffusion gleichfalls eine Ueberführung der Lösungen von der einen Seite zur anderen veranlasst.

Fig. 167.



Will man grössere Quantitäten zersetzen und nur eines oder keines der bei der Elektrolyse frei werdenden Gase auffangen, so kann man in ein Glasgefäss ein Gefäss von porösem Thon einsetzen, auf welches event. eine mit einem Gasleitungsrohre versehene Glasglocke (ein Flaschenhals) gekittet ist. In das äussere Gefäss und den Thoncylinder werden die Elektroden eingesetzt, und der ganze Apparat wird mit der zu zersetzenden Flüssigkeit gefüllt. Bei der Elektrolyse kann indess auch hier durch die Diffusion eine Mengung der an beiden Polen auftretenden Stoffe stattfinden.

300 Zu vielen Versuchen hat auch Daniell[1]) folgenden Apparat verwendet.

Zwei Glasgefässe A und B, Fig. 168, enthalten die an Platindräthen befestigten Elektroden und sind unten durch ein ◡förmiges, beiderseits mit Blase geschlossenes Rohr verbunden. Oben führen Gas-

Fig. 168.

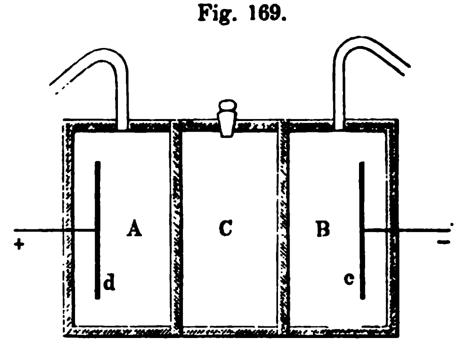


[1]) Daniell, Phil. Trans. 1839, T. I, p. 103*; Pogg. Ann. Ergänz. Bd. I, S. 565*.

leitungsröhren die elektrolytisch entwickelten Gase fort. Die Elektroden stehen vermittelst der Quecksilbernäpfe *a* und *b* mit den Polen der Säule in Verbindung. — Ein Uebelstand dieses Apparates ist der, dass wenn bei der Elektrolyse die Lösungen in dem einen Gefässe schwerer werden und niedersinken, sie durch die Blase in das untere Rohr, und von da bis in das Gefäss bei der anderen Elektrode diffundiren.

Bei anderen Versuchen von Daniell und Miller [1]) wurde ein Apparat, ähnlich dem in Fig. 169 abgebildeten Apparate angewendet. Er bestand aus cylindrischen Gläsern *A* und *B* und einem Glasring *C*, die durch Wände von porösem Thon von einander geschieden waren. Die beiden äusseren Gläser *A* und *B* enthielten die Elektroden *d* und *e*, und trugen ausserdem Gasleitungsröhren. — Auch bei diesem Apparate ist die Diffusion der Lösungen nicht vermieden, weshalb auch manche mit demselben erhaltene Resultate unrichtig ausgefallen sind.

Fig. 169.



301 Für genauere Versuche, bei denen man nach der Zersetzung die Flüssigkeiten an beiden Elektroden bequem und vollständig von einander trennen will, ohne dass sie sich während der Elektrolyse und bei der Trennung mit einander vermischen können, dient unter anderen der folgende, vom Verfasser construirte Apparat.

Zwei Gläser *a* und a_1, Fig. 170, sind neben einander auf einem Brett aufgestellt und durch Glasplatten *b* und b_1 bedeckt. Auf diese Platten sind zwei Messinghülsen aufgesetzt, durch welche die Platindräthe *l* und l_1 hindurchgehen, an die im Inneren der Gläser die Elektroden *c* und c_1 angeschraubt sind. Endlich sind in die Gläser die ∩förmigen Glasröhren *d* und d_1 eingesenkt. Die letzteren Glasröhren sind so gebogen, dass die Biegung bei *e* unter der bei *d* zu stehen kommt. Beide Röhren *d* und d_1 sind oben durch einen ⅄förmigen Kautschukschlauch *f* verbunden. Letzterer ist mit seinem oberen Ende an einem Glashahn *g* befestigt, der durch einen Halter *h* an einem in das Brett *i* eingeschraubten Messingdrath auf- und abbewegt werden kann. Nach der Füllung der Gläser mit der zu elektrolysirenden Flüssigkeit saugt man schnell dieselbe durch den Hahn *g* in die Höhe. Es gelingt dabei leicht, den ganzen inneren Raum der Röhren *d* und d_1 mit Flüssigkeit zu füllen, ohne dass Blasen an den Biegungen zurückbleiben. Verbindet man die Platindräthe *l* und l_1 mit den Polen einer Säule, so zersetzt sich die

[1]) Daniell u. Miller, Phil. Trans. 1844, T. I, p. 4*; Pogg. Ann. Bd. LXIV, S. 18*.

Lösung. Die Gestalt der Biegungen der Röhren verhindert vollkommen, dass die in den Gläsern a und a_1 befindlichen Flüssigkeiten sich mengen,

Fig. 170.



selbst wenn bei der Elektrolyse ihre specifischen Gewichte sich ändern. — Nach der Elektrolyse braucht man nur den Hahn g zu öffnen, um die Flüssigkeiten völlig getrennt in die Gläser a und a_1 zurückfallen zu lassen und sie dann zu analysiren. Der durch die Länge der mit Flüssigkeit gefüllten Glasröhren d und d_1 in den Stromkreis eingeführte, nicht unbedeutende Widerstand erfordert bei diesem Apparate die Anwendung einer kräftigen Säule (10 bis 12 Daniell'sche Elemente), ein Umstand, der indess nicht von wesentlicher Bedeutung ist [1]).

302 Hittorf [2]) benutzte endlich bei den meisten seiner sehr umfangreichen Versuche verschiedene Apparate, welche aus einem oder mehreren auf einander geschliffenen oder durch Kautschukringe an einander festgehaltenen Glascylindern oder Glocken, abgesprengten Präparatengläsern, bestehen. Der unterste Cylinder steht auf einem Gefäss auf, welches die eine Elektrode enthält, der oberste Cylinder enthält die andere Elektrode.

Bei einzelnen Versuchen wird die Trennung der Flüssigkeiten nach der Elektrolyse so vorgenommen, dass das untere Gefäss oberhalb in eine mit der Lösung gefüllte Wanne hineinragt, und in dieser der obere Cylinder auf eine seitlich liegende ebengeschliffene Glasplatte übergeschoben wird; in anderen Fällen, indem man einen Glasstopfen in den Hals des un-

---

[1]) Wiedemann, Pogg. Ann. Bd. XCIX, S. 182. 1856*. — [2]) Hittorf, Pogg. Ann. Bd. LXXXIX. S. 177; Bd. XCVIII, S. 1; Bd. CIII, S. 1; Bd. CVI, S. 337 u. 513. 1853 bis 1859*.

teren Gefässes drückt. In noch anderen Fällen sind die auf einander gesetzten Glocken und Cylinder durch feine, über ihren Boden gespannte Membranen von einander geschieden. — Die verschiedenen Gestalten, welche man den Apparaten geben kann, je nachdem man die Flüssigkeit an der einen oder anderen Elektrode analysiren will, je nachdem sie bei der Elektrolyse daselbst leichter oder schwerer wird, und je nachdem sich an den Elektroden Gas entwickelt oder nicht u. s. f., sind leicht aus den beispielsweise nebenan gezeichneten Figuren 171 und 172 zu übersehen. Die untere Elektrode im Apparat Fig. 171 besteht aus einem durchlöcherten Blech.

Fig. 171.

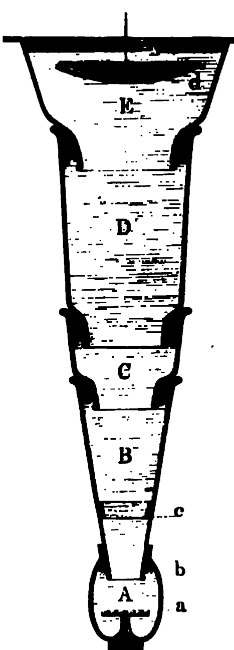
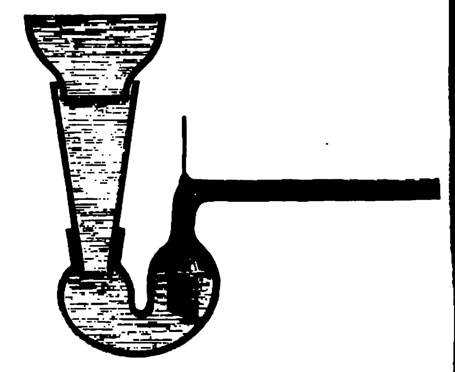


Fig. 172.



Trennt man z. B. im Apparat Fig. 171 nach einer Elektrolyse durch Abheben der Glocke C die um die negative Elektrode in A und in B angehäufte Flüssigkeit von der oberen Lösung, und ist an der Scheidewand zwischen B und C die Lösung während der Elektrolyse unverändert geblieben, so giebt der Unterschied der Zusammensetzung der Lösungen in A und B vor und nach der Elektrolyse das reine Resultat des elektrolytischen Processes an der in A und B enthaltenen Elektrode.

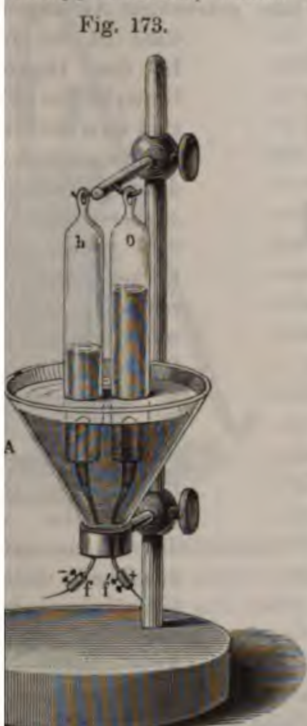
Auf diese Weise konnte z. B. Hittorf in vielen Fällen in seinem Glase A eine positive Elektrode von amalgamirtem Cadmium benutzen, welcher sich während der Elektrolyse secundär löste und die Bildung der leicht sich ausbreitenden freien Säure hinderte. Auch konnte die Lösung durch Zusatz eines beliebigen Salzes bei der einen Elektrode schwerer erhalten werden.

303 Will man nur die bei der Elektrolyse entwickelten Gase auffangen, wie z. B. das Sauerstoffgas und Wasserstoffgas, welche bei der Zersetzung

dünnter Schwefelsäure an den Elektroden entweichen, so kann ıu die folgenden Apparate verwenden:

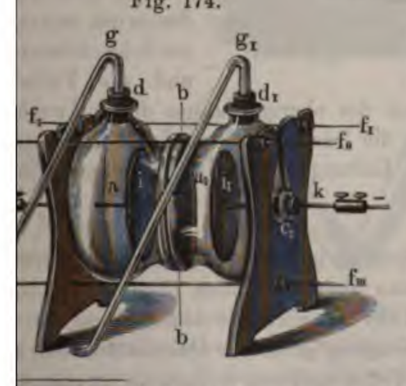
rch den Boden eines Gefässes A (Fig. 173) gehen zwei Platin-' und f_1 hindurch, welche im Innern desselben Platinplatten tragen. An einem geeigneten Statif hängen über den Platinplatten zwei oben zugeschmolzene und getheilte Glasröhren h und o, auf welche man zweckmässig unterhalb weitere Röhren von porösem Thon kitten kann, mit denen sie über die Platinplatten hinübergeschoben werden. Füllt man das Gefäss A und die Röhren mit verdünnter Schwefelsäure und verbindet die Kupferdräthe f und f_1 durch Klemmschrauben mit dem positiven und negativen Pol einer Säule, so steigen die etwa an den Platinplatten entwickelten Gasblasen in den Röhren h und o auf[1]).

Fig. 173.



304 Will man grössere Quantitäten der elektrolytisch entwickelten Gase, z. B. Sauerstoff und Wasserstoff, auf galvanischem Wege darstellen, so kann dazu folgender Apparat (Fig. 174) dienen. Zwei Glasgefässe $a a_1$ mit doppelten Tubulis $d d_1$ und $c c_1$ werden mit ihren weiten, von dicken abgeschliffenen Glasrändern umgebenen Oeffnungen $b b$ vermittelst zweier Bretter und der drei Schrauben f_1, f_2, f_3 gegen einander gepresst. In die Tubuli $d d_1$ sind Gasleitungsröhren von Glas eingesetzt.

Fig. 174.



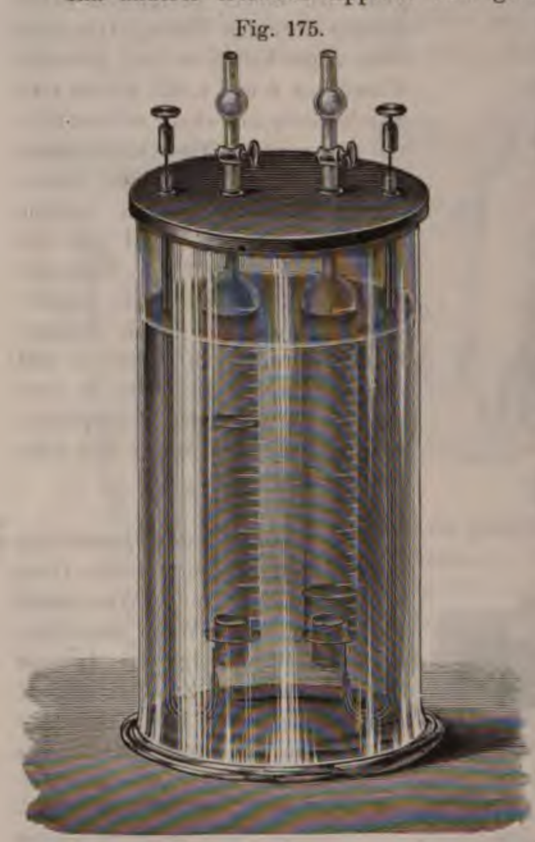
In die Tubuli $c c_1$ sind Platindräthe eingekittet, welche im Innern der Gefässe die Platinplatten $i i_1$ tragen. Die Gefässe werden mit ver-

[1]) ehnliche zweckmässige Apparate von Poggendorff, Pogg. Ann. Bd. LV, S. 277, uff, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIII, S. 256, 1855* u. A.

dünnter Schwefelsäure gefüllt, und die Platindräthe mittelst Klemmschrauben mit den Polen der Säule verbunden. Kittet man zwischen die Glasgefässe bei *b* eine Wand von porösem Thon ein, so kann man auch die Flüssigkeiten an beiden Elektroden besonders untersuchen.

Ein anderer einfacher Apparat zum getrennten Auffangen beider Gase ist der folgende: In den Deckel eines Glascylinders (Fig. 175) sind zwei getheilte Röhren eingekittet, die oben durch Glashähne geschlossen sind. Ausserdem gehen durch den Deckel engere Glasröhren, die unterhalb aufwärts gebogen sind und Platinbleche tragen, die in den unteren Theil der getheilten Glasröhren hineinragen. Die Platinbleche sind an Platindräthe genietet, die in die aufgebogenen Theile der engeren Glasröhren eingeschmolzen sind und durch Kupferdräthe, die durch die Glasröhren geführt sind, mit Klemmschrauben in Verbindung stehen. Der Glascylinder wird mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt und die Füllung der getheilten Röhren nach Oeffnen des oberen Hahnes durch Ansaugen bewerkstelligt. Man kann hier die Gase sowohl in den Röhren auffangen und messen, als auch durch Leitungsröhren in besondere Gasbehälter führen.

Fig. 175.



305 Sollen die bei der Elektrolyse erhaltenen Gase nicht getrennt aufgefangen werden, so kann man über die beiden Platinbleche des zuerst beschriebenen Apparates (Fig. 173) nur eine mit dem Elektrolyten gefüllte Glasglocke setzen. — Zur Erzeugung grösserer Quantitäten der gemengten Gase indess kann neben vielen anderen Apparaten zweckmässig der folgende (Fig. 176) dienen.

Der Glasstöpsel *A* eines weiten Pulverglases ist im Inneren zu einem ach nach oben sich verjüngenden Kegel ausgeschliffen, der oben in die Oeffnung *b* endet, in welcher ein Gasleitungsrohr eingekittet oder eingeschliffen ist. In zwei andere Durchbohrungen *c* und *d* des Stöpsels sind dicke Platindräthe eingekittet (am besten mit einem blei- und eisenfreien Harzkitt, der wenig von der Säure angegriffen wird — geschmolzenen Schwefel zu verwenden ist nicht rathsam, da durch denselben beim Erkalten leicht die Glasstöpsel gesprengt werden. Besser kann man statt des Glasstöpsels einen Kautschukstöpsel verwenden.

Fig. 176.



Die Platindräthe sind im Inneren des Gefässes aufgeschlitzt, und in die Schlitze sind zwei Platinplatten eingeklemmt, die einander dicht gegenüberstehen. Das Pulverglas wird nahe bis zum Rande mit dem Elektrolyten gefüllt, und die Platin-\
ie werden durch Klemmschrauben mit den Polen der Säule verbun-\
Man bezeichnet diesen Apparat, der häufig zur Zersetzung von efelsaurem Wasser und dabei zur Messung der Intensität des galvaen Stromes benutzt wird, mit dem Namen Voltameter.

306 Leitet man gleichzeitig denselben Strom durch eine Anzahl Uför-r Glasröhren, welche geschmolzenes Bleioxyd, Chlorblei, Jodblei, silber enthalten, und in deren Schenkel Platindräthe eingesenkt durch welche die Röhren hinter einander in den Schliessungskreis fügt sind, lässt man die Substanzen nach dem Durchleiten des

Fig. 177.



ies erkalten und analysirt den Inhalt beider Schenkel für sich, am nachdem die Röhren an der Biegung zerbrochen sind, so zeigt sich, an den positiven Elektroden die elektronegativen Bestandtheile jener ndungen oder Anionen, das Chlor oder Jod oder Sauerstoff, an negativen die elektropositiven Bestandtheile oder Kationen, die

Metalle Blei, Silber ausgeschieden werden, und zwar beträgt das relative Verhältniss der Mengen derselben

		an den positiven Elektroden:		an den negativen Elektroden:	
beim Bleioxyd	8	Milligrm.	Sauerstoff	103,5	Milligrm. Blei
„ Chlorblei	35,5	„	Chlor	103,5	„ „
„ Jodblei	127	„	Jod	103,5	„ „
„ Chlorsilber	35,5	„	Chlor	108	„ Silber

Diese Gewichte entsprechen unmittelbar den Aequivalentgewichten der einzelnen Stoffe.

Es werden also durch denselben galvanischen Strom äquivalente Mengen der Elektrolyte zersetzt, und die Quantitäten der aus ihnen an beiden Elektroden abgeschiedenen Stoffe stehen gleichfalls im Verhältniss ihrer Aequivalente[1].

Dieses wichtige Gesetz, welches von Faraday[2]) im Jahre 1833 gefunden worden ist, wird mit dem Namen des **elektrolytischen Gesetzes** bezeichnet[3]).

307 Ganz ähnlich, wie die aus zwei Elementen bestehenden binären Verbindungen, verhalten sich die aus einem Aequivalent einer Sauerstoffsäure und einem Aequivalent einer Basis bestehenden Sauerstoffsalze im geschmolzenen Zustande gegen den galvanischen Strom. Borsaures Bleioxyd giebt z. B. an der negativen Elektrode 1 Aeq. metallisches Blei, an der positiven 1 Aeq. Borsäure und gleichzeitig 1 Aeq. Sauerstoff.

Man hat den letzteren Complex zweier Körper als ein eigenes Radical angesehen, und mit dem besonderen Namen Oxyborion oder Boran bezeichnet. So wäre borsaures Bleioxyd $= Pb + Bo\,O_4 =$ Oxyborionblei oder Boranblei, ebenso schwefelsaures Kali $= K + S\,O_4 =$ Oxysulfionkalium oder Sulfankalium. Die Elektrolyse dieser Salze im geschmolzenen Zustande wäre ganz analog der des Chlorbleis, nur dass an Stelle des Chlors das Boran oder Sulfan träte, welche für sich nicht bestehen könnten, sondern bei ihrer Ausscheidung secundär in Borsäure und Sauerstoff oder Schwefelsäure und Sauerstoff zerfielen. — Wir kommen auf diese, vorläufig für die Uebersicht der elektrolytischen Processe jedenfalls sehr bequeme Hypothese später zurück.

---

[1]) Dem vorliegenden Gegenstande entsprechend bezeichnen wir im Folgenden mit den chemischen Zeichen, wenn es nicht ausdrücklich anders bemerkt ist, die durch die Elektrolyse gegebenen Aequivalentgewichte der einfachen Körper, so dass $H = 1$, $O = 8$, $Cl = 35{,}5$, $Br = 80$, $J = 127$, $S = 16$, $N = 14$, $Ag = 108$, $Cu = 31{,}7$, $Pb = 103{,}5$, $Cr = 26{,}1$, $Fe = 28$, $Ni = 29{,}3$, $Co = 29{,}3$, $Mn = 27{,}5$, $K = 39{,}1$, $Na = 23$, $Zk = 32{,}5$, $Sn = 59$ u. s. f. — [2]) Faraday, Exp. Res. Ser. III, §. 377*; Ser. VII, p. 783 u. f. (31. Dec. 1833)*. — [3]) Der von Matteucci (Ann. de Chim. et de Phys. T. LVII, p. 78, 1835*) in grosser Kürze angedeutete Nachweis des elektrolytischen Gesetzes ist erst im October 1834 geliefert worden, also fast ein Jahr später, als Faraday's Abhandlung über denselben Gegenstand.

308 Werden bei der Elektrolyse der Salze an Stelle der Platinelektroden z. B. Elektroden von Graphit (bei Bleiverbindungen, da das elektrolytisch aus den geschmolzenen Salzen abgeschiedene Blei sich mit dem Platin legirt), oder Elektroden von Zinn oder Kupfer angewendet, so werden doch die Verhältnisse der abgeschiedenen Stoffe nicht geändert, wenngleich die an der positiven Elektrode aus den zersetzten Stoffen abgeschiedenen Anionen chemisch auf dieselbe einwirken. Es ist dies ein Beweis, dass die chemische Affinität der ausgeschiedenen Stoffe gegen die Elektroden ohne Einfluss auf den eigentlichen elektrolytischen Process ist [1]).

309 Wie die geschmolzenen Salze zersetzen sich auch die in Wasser gelösten Stoffe durch den Strom. — Gleich nach der Entdeckung der Elektrolyse des Wassers wurde dies für eine Reihe von Salzen, Kupfervitriol, salpetersaures Silberoxyd, salpetersauren Baryt u. s. f., namentlich durch Cruickshank [2]) gezeigt.

Auch für diese Lösungen gilt das elektrolytische Aequivalentgesetz.

Geschmolzenes und gelöstes Chlorblei, welche beide in Uförmigen Röhren in denselben Stromkreis eingefügt sind, setzen daher an den negativen Elektroden gleiche Mengen Blei ab. Aus den Lösungen verschiedener Salze, welche in einem der §. 299 u. flgde. beschriebenen Apparate gleichzeitig hinter einander in den Stromkreis eingefügt werden, setzen sich stets äquivalente Mengen ihrer Ionen an den beiden Elektroden ab. Es gilt dies Gesetz ebensowohl für Haloïdsalze, wie für Sauerstoffsalze, ebensowohl für Salze mit anorganischen Säuren und Basen, wie für solche mit organischen Bestandtheilen. Ebenso wie daher Chlorblei in 1 Aeq. Blei und 1 Aeq. Chlor zerfällt, zerlegt sich gelöstes schwefelsaures Kupferoxyd in 1 Aeq. Kupfer als positiver und 1 Aeq. Schwefelsäure + 1 Aeq. Sauerstoff als negativer Bestandtheil und benzoësaures Zinkoxyd ebenso in 1 Aeq. Zink und 1 Aeq. Benzoësäure + 1 Aeq. Sauerstoff [3]). Gelöstes schwefelsaures Eisenoxydul und Eisenoxyd geben ebenso an der positiven Elektrode 1 Aeq. Schwefelsäure und 1 Aeq. Sauerstoff; an der negativen Eisen, und zwar resp. 1 Aeq. Fe oder 1 Aeq. fe ($= {}^2/_3$ Fe).

Ohne den später zu analysirenden Thatsachen vorzugreifen, kann man also vorläufig annehmen, dass in wässerigen Lösungen, wenn sie nicht zu verdünnt sind, der Strom nur das gelöste Salz durchfliesst, und auch nur dieses zersetzt.

Es scheiden sich daher z. B. auch aus concentrirten und verdünnten Lösungen von salpetersaurem Kupferoxyd gleiche Quantitäten Kupfer an der negativen Elektrode ab [4]). — Eine directe Zersetzung des Wassers,

---

[1]) Faraday, Exp. Res. Ser. VII, §. 794 u. f. 1834*. — [2]) Cruickshank, Nicholson's Journ. Bd. V, S. 187; Gilb. Ann. Bd. VI, S. 360, 1800*; auch Henry, ibid. — [3]) Matteucci, Ann. de Chim. et de Phys. T. LXXIV, p. 109, 1840. — [4]) Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. T. LXVI, p. 91, 1837*.

also z. B. eine Abscheidung von Wasserstoff neben der der Metalle an der negativen Elektrode ist nur bei der Elektrolyse höchst verdünnter Lösungen von Metallsalzen bemerkbar. Wenn daher bei der Elektrolyse von gelöstem schwefelsauren Natron an der positiven Elektrode 1 Aeq. Sauerstoff und 1 Aeq. Schwefelsäure, an der negativen 1 Aeq. Wasserstoff und 1 Aeq. Kali auftritt, so rührt dies davon her, dass das Salz in 1 Aeq. Kalium, welches sich secundär mit 1 Aeq. Wasser in 1 Aeq. Kali und 1 Aeq. Wasserstoff zersetzt, und 1 Aeq. Schwefelsäure und Sauerstoff zerfällt.

310 Analog dem schwefelsauren Kupferoxyd kann man auch das erste Schwefelsäurehydrat ansehen als bestehend aus 1 Aeq. H und 1 Aeq. SO_4. In der wässerigen Lösung, also bei der Verdünnung mit Wasser, zersetzt sich dasselbe bei dem Durchleiten eines Stromes mittelst Platinelektroden z. B. in den Apparaten Fig. 173 u. flgde. demnach in 1 Aeq. H, welches an der negativen Elektrode erscheint, und 1 Aeq. SO_4, welches sich an der positiven Elektrode abscheidet. Letzteres zerfällt sogleich in 1 Aeq. O und 1 Aeq. SO_3, welches sich in dem umgebenden Wasser löst. Das unmittelbar in die Augen fallende Resultat dieses Processes ist mithin die Entwickelung von 1 Aeq. Wasserstoff an der negativen, von 1 Aeq. Sauerstoff an der positiven Elektrode. Die Volumina beider Gase müssen sich wie 2 : 1 verhalten. Dieses Resultat führte früher zu der Annahme, dass nur das Wasser selbst in der verdünnten Säure zersetzt wurde.

Leitet man nun gleichzeitig denselben Strom hinter einander durch die §. 306 erwähnten geschmolzenen Stoffe, durch Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd und schwefelsaures Wasser, so wird auf je 1 Aeq. der ersteren Stoffe auch 1 Aeq. Wasserstoff und 1 Aeq. Sauerstoff aus dem Wasser abgeschieden.

311 Das elektrolytische Gesetz ist nach Faraday's Untersuchungen noch vielfach einer Prüfung unterworfen worden. So hat z. B. Soret[1]) das elektrolytische Gesetz für eine Reihe von Kupfersalzen bestätigt. Als negative Elektrode wurde ein Platindrath von 1 bis $1^1/_2$ Millim. Durchmesser angewandt, und die an demselben niedergeschlagene Kupfermenge (1 bis 2 Decigrm.) mit der in einer concentrirten Lösung von Kupfervitriol zugleich durch den Strom abgeschiedenen Kupfermenge verglichen.

Die Differenzen zwischen jenen Kupfermengen bei Anwendung von Lösungen von schwefelsaurem, salpetersaurem, phosphorsaurem Kupferoxyd (gelöst in einem Ueberschuss von Säure), essigsaurem Kupferoxyd, Gemengen gleicher Theile von schwefelsaurem Kupferoxyd und schwefelsaurem Kali betrugen kaum $^1/_{500}$ der gesammten Menge des Niederschlages.

---

[1]) Soret, Ann. de Chim. et de Phys. [3] T. XLII, p. 257, 1854*; Arch. Bd. XXIX, S. 265, 1855*.

Auch aus drei, eine Silber-, eine Kupferlösung und Wasser haltenden erlegungszellen (letztere auf 60° bis 70° C. erwärmt) erhielt Soret genau quivalente Mengen Silber, Kupfer und Wasserstoff.

312 Wir haben schon §. 33 angeführt, dass die Intensität eines tromes der in der Zeiteinheit durch denselben zersetzten Vassermenge oder richtiger der aus (schwefelsaurem) Wasser ent-ickelten Menge Knallgas entspricht, und dieselbe Intensität durch die angente des Ablenkungswinkels der Magnetnadel einer Tangentenbussole emessen werden kann, durch deren Drathwindungen der Strom gleich-eitig geleitet wird.

Ist nun das elektrolytische Gesetz streng richtig, so kann man statt er Elektrolyse des Wassers auch die Zersetzung irgend eines Elektro-ten, dessen Zersetzungsproducte man bequem bestimmen kann, zur lessung der Stärke des Stromes verwenden; die Menge des zersetzten lektrolyten muss letzteren vollkommen proportional sein.

313 Eine Bestätigung dieses Theils des elektrolytischen Gesetzes bei sehr edeutenden Aenderungen der Stromintensität ist von Buff[1]) geliefert orden. Es wurde der Ausschlag der Nadel einer Tangenbussole mit en Quantitäten Silber verglichen, welche in einem Zersetzungsapparat bgeschieden wurden, der zwischen zwei Silberstreifen als Elektroden eine ösung von salpetersaurem Silberoxyd (25 Milligramme Salz in 1 Cubik-entimeter Wasser) enthielt, während durch beide Apparate hinter ein-nder derselbe Strom geleitet wurde. — Der Drath der Tangentenbussole ar in zwei gleichen Windungsreihen um ihre Nadel gelegt, und so lang, ass der Widerstand der Säule und Zersetzungszelle völlig gegen seinen Viderstand verschwand. — Wurde nun der Strom einmal durch beide Vindungsreihen neben einander, dann nur durch eine derselben oder urch beide hinter einander geleitet, so verhielten sich die Widerstände st genau wie 1 : 2 : 4. Die in gleichen Zeiten (100 Stunden) aus-eschiedenen Silbermengen betrugen aber im Mittel 518,33 : 258,97 : 30,72 Milligrm. Sie sind also den Intensitäten der Ströme direct pro-ortional. — Wurden in den Schliessungskreis zwei Zersetzungsapparate it gleicher Silberlösung eingeschaltet, oder enthielt der eine eine auf s $2^1/_2$-fache verdünnte Lösung, so waren doch die in gleichen Zeiten geschiedenen Silbermengen gleich (in letzterem Falle 124,66 Milligrm. nd 124,16 Milligrm.). Nur wenn die Lösung sauer wird, ändert sich s Verhältniss, da dann ein wenig von dem niedergeschlagenen Silber elöst wird, oder auch eine kleine Menge der Säure an Stelle des Silbers ch zersetzt.

Wurde als positive Elektrode ein Silberdrath benutzt, so löste sich on demselben eine der abgeschiedenen Silbermenge gleiche Menge (47,25

---

[1]) Buff, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXV, S. 1, 1853*.

Milligrm. gegen 47,1 Milligrm.), indem das an demselben abgeschi
Aequivalent NO_6 sich sogleich mit einer äquivalenten Menge Silb
salpetersaurem Silberoxyd verbindet, welches sich löst. In reinem W
vertheilte sich am positiven Silberdrath ein weisser milchichter N
schlag (vielleicht Silberoxyd, welches durch eine Spur Ammoniak
sein konnte), und der Silberdrath war mit Oxyd bedeckt. In 4
hatten sich an der negativen Elektrode 24,4 Milligrm. Silber i
geschlagen, während die positive Elektrode nach dem Abspülen m
dünnter Essigsäure einen Verlust von 24,8 Milligrm. erlitten hat
Ganz ähnlich verhält sich reine Kupfervitriollösung.

Also auch bei diesen äusserst schwachen Strömen bewährt si
Proportionalität der chemischen Wirkungen des Stromes mit seiner
sität, wie sie an der Tangentenbussole beobachtet wird, und die
valenz seiner Wirkungen an verschiedenen Stellen seiner Leitung.

Wollte man das elektrolytische Gesetz auch für die Zersetzu
Wassers prüfen, so würde man auf grosse Schwierigkeiten stossen
der Löslichkeit der dabei abgeschiedenen Gase und der Bildur
Ozon, Wasserstoffsuperoxyd u. s. f. (s. w. u.). Der Strom, der be
in 100 Stunden 130 Milligrm. Silber abschied, würde nur 13,42
centimeter Wasserstoff in derselben Zeit entwickeln. Hatte Buff
zeitig in den Stromkreis ein Voltameter und den Silberzersetzungsa
eingefügt, so war die Intensität des Stromes in Folge der Pola
der Elektroden des Voltameters durch die daselbst abgeschiedene
so vermindert, dass in 100 Stunden an der negativen Elektro
6,7 Milligrm. Silber sich absetzten, die nur 0,7 Cubikcentimeter W
stoff entsprächen.

314 Man hat eine Zeit lang geglaubt, dass die Elektrolyte einen
auch nur geringen Theil des Stromes hindurchleiten könnten, ohne
diesen zersetzt zu werden, so dass dieselben neben der elektrolyt
mit Zersetzung verbundenen Leitung noch eine zweite natürlich
metallische Leitung zuliessen. Es sollte daher, wie auch Fara
annahm, eine bestimmte Intensität des Stromes dazu gehören, un
haupt eine Zersetzung hervorzurufen, und die Intensität des Strome
nicht ganz der Menge der elektrolytisch zersetzten Körper pro
nal sein.

So weit es irgend die Beobachtungsmethoden zulassen, schein
Vermuthung für die Fortpflanzung des Stromes durch die Silberlö
nach den soeben mitgetheilten Versuchen durchaus nicht begrün
Indess glaubte man einen Beweis für diese Behauptung in einigen a
Experimenten zu finden.

Einmal kann man, wie auch Faraday zeigte, durch Strö
sehr geringer Intensität Wasser scheinbar nicht mehr zersetzen
ebenso nicht durch eine Säule von schwacher elektromotorischer K

---

[1]) Faraday, Exp. Res. Ser. VIII, §. 916 u. f. 1834.*

So beobachtete Despretz[1]), als er in einen unter dem Mikroskop
ndlichen Wassertropfen zwei mit den Polen einer Säule von zwei
nsen'schen Elementen verbundene Platindräthe in einem Abstand
1 Centimeter und einer Tiefe von 3 Millimeter einsenkte, selbst bei
er 300-fachen Vergrösserung durchaus keine Entwickelung von Gas-
sen, obgleich ein in den Stromkreis eingefügtes empfindliches Galva-
neter noch einen Ausschlag zeigte. Bei vier Elementen wurde da-
gen eine schwache Wasserzersetzung an der negativen, eine äusserst
wache an der positiven Elektrode beobachtet.

Dass indess auch im ersten Fall noch eine Zersetzung stattfindet,
l nur die in sehr geringer Menge sich bildenden Gase ebenso schnell
orbirt werden, als sie erscheinen, lässt sich durch manche Versuche
hweisen. Verkleinert man die Oberfläche der in das Wasser tauchen-
Platindräthe, indem man sie bis auf ihre äussersten Spitzen in Glas
schmilzt, so beobachtet man an solchen sogenannten Wollaston'schen
äthen noch bei viel schwächerer Intensität eine Gasentwickelung, als
Dräthen von grösserer Oberfläche, da die Gase in grösserer Dichtig-
t auftreten und sich weniger schnell lösen[2]). — Ferner braucht man
die Flüssigkeit, welche zwischen den Platinelektroden der Einwirkung
es sehr schwachen Stromes ausgesetzt ist, zu erwärmen[3]), oder die
ft über dem Apparate zu verdünnen, um sogleich eine Gasentwickelung
ftreten zu sehen. — Man braucht hierzu auch nur den Strom umzu-
hren. Dann addirt sich nämlich die durch die polarisirenden Gase an
n Elektroden erzeugte elektromotorische Kraft zu der ursprünglichen
s Stromes, welcher sie vorher entgegenwirkte. — Endlich hat Buff[4])
verdünnter Schwefelsäure oder Glaubersalzlösung eine grosse Platin-
atte als positive, einen Wollaston'schen Platindrath als negative Elek-
ode benutzt und so an letzterer durch einen Strom, der entsprechend
iner an der Tangentenbussole beobachteten Intensität in einem Jahre
r 2,18 Cubikcentimeter Wasserstoff abscheiden würde, noch eine Gas-
twickelung wahrgenommen.

Man braucht endlich, selbst wenn gar keine Gasentwickelung bei
erbindung der Pole einer Säule mit einem Wasserzersetzungsapparat zu
obachten ist, nur nach einiger Zeit die Elektroden mit den Enden des
rathes eines sehr empfindlichen Galvanometers zu verbinden. Der jetzt
ntstehende Strom zeigt die Polarisation der Elektroden, also auch eine
bscheidung der Bestandtheile des Wassers, eine Zersetzung desselben
n, so dass man hier durchaus nicht nöthig hat, einen Durchgang des
tromes ohne gleichzeitige Zersetzung des Wassers anzunehmen.

Wendet man in einem Voltameter eine Platinplatte und einen Platin- 315
rath als Elektrode an, so wird an jener stets mehr Gas absorbirt.

---

[1]) Despretz, Compt. rend. T. XLII, p. 707. 1856*; Pogg. Ann. Bd. XCIX,
S. 626*. — [2]) De la Rive, Archives T. XXXII, p. 38. 1856*; Pogg. Ann. Bd. XCIX,
S. 626*. — [3]) Logeman und van Breda, Phil. Mag. [4] Bd. VIII, S. 465. 1854*. —
[4]) Buff, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIV, S. 15. 1855*.

Schaltet man daher gleichzeitig in denselben Stromkreis zwei Voltameter, das eine mit Drathelektroden, das andere mit Platinplatten, so wird in ersterem mehr Gas entwickelt, als in letzterem. Dieser Unterschied ist wiederum einzig und allein durch die verschiedene Dichtigkeit des Stromes an den Elektroden beider Voltameter und die dadurch bewirkte Verschiedenheit der neben der Wasserzersetzung hergehenden secundären Processe bedingt, und liefert durchaus nicht den Beweis, dass in dem Voltameter mit Plattenelektroden ein grösserer Theil des Stromes die Flüssigkeit ohne Zersetzung durchströme [1]).

316 Foucault [2]) hat noch durch andere Versuche die besondere Leitung in den Flüssigkeiten nachzuweisen versucht, von denen wir nur einige anführen. In einem Kasten waren in einem Abstande von je 1 Centimeter 11 Kupferplatten aufgestellt, welche mit Löschpapier umhüllt waren. Die erste und letzte Platte war mit den Enden des Galvanometerdrathes verbunden. Der Kasten war mit saurem Wasser gefüllt, und in denselben wurden in die Mitte zwischen die Kupferplatten 10 an einem Holzbrett hängende amalgamirte Zinkplatten eingehängt. Es entstand kein Strom. Sobald aber die Zinkplatten nach einer Seite geschoben wurden, so ging ein Strom durch die Flüssigkeit von den Kupferplatten zu den nächst liegenden Zinkplatten. Diese Erscheinung sollte den besseren Durchgang des Stromes in der kürzeren Flüssigkeitsstrecke nachweisen. Er findet indess seine genügende Erklärung in dem folgenden analogen Versuche von de la Rive [3]).

In einem isolirten Trog voll sauren Wassers standen zwei Platinplatten, welche durch isolirte Dräthe mit dem Galvanometer verbunden waren. — Wurde zwischen beide Platten an irgend einer Stelle, näher der einen oder anderen Platte oder in der Mitte zwischen beide, eine isolirte Zinkplatte gesenkt, so entstand kein Strom. Ebenso wenig, als die Zinkplatte in der Mitte zwischen den Platinplatten stand, und die drei Platten mit dem Boden verbunden waren. Wurde aber in letzterem Falle die Zinkplatte der einen Platinplatte genähert, so gab das Galvanometer sogleich einen Strom an. Er ging von letzterer durch die Flüssigkeit zu der Zinkplatte. — Zwischen der Zinkplatte und den Platinplatten bildet sich bei diesem Verfahren ein Strom, der sich durch die Erde ausgleicht. Derselbe ist stärker zwischen der Zinkplatte und der ihr näher liegenden Platinplatte, als auf der anderen Seite. Jene Platinplatte wird daher stärker durch den auf ihr abgeschiedenen Wasserstoff polarisirt, als die andere Platinplatte, und das Galvanometer giebt einen Polarisationsstrom an, der von jener Platte zu der von der Zinkplatte entfernteren durch die Flüssigkeit strömt. — Da nun bei den Versuchen von Foucault

---

[1]) Poggendorff, Pogg. Ann. Bd. XLI, S. 166. 1837*. Vgl. auch Jamin, Compt. rend. T. XXXVIII, p. 390. 1854*. — [2]) Foucault, Compt. rend. T. XXXVII, p. 580. 1853*; Archives T. XXV, p. 180 u. T. XXVI, p. 135. 1854*. — [3]) De la Rive, Ann. de Chim. et de Phys. [3] T. XLVI, p. 41. 1856*.

sowohl die Kupferplatten durch den Holzkasten, in welchem sie standen, als auch die Zinkplatten durch den sie tragenden Rahmen und die Hand, welche denselben hielt, mit der Erde in Verbindung waren, so ergab sich bei denselben ein dem eben beschriebenen vollkommen entsprechendes Resultat.

Auch wenn man zwei einfache Kupferzinkelemente entgegengesetzt mit einander verbindet, erhält man keinen Strom. Sowie man aber die Platten des einen Elementes einander nähert, zeigt stets ein in den Stromkreis eingeschaltetes Galvanometer einen Strom zu Gunsten dieses Elementes an [1]). Derselbe ist nur durch die beim Bewegen der Platten erzeugte Erschütterung und dadurch bewirkte Verminderung der Polarisation bedingt. Umgiebt man die Platten des Elementes mit Thoncylindern, so bringt ihre Näherung durchaus keine Aenderung in der Ruhelage der Nadel des Galvanometers hervor [2]). — Also auch aus diesem Versuch lässt sich nicht ein leichterer Uebergang der Elektricität zwischen den einander näher liegenden Platten durch eine natürliche, nichtelektrolytische Leitung folgern.

Nach allen diesen Erfahrungen müssen wir bis jetzt annehmen, dass, wenn einmal die Leitung der Ströme durch Elektrolyte mit ihrer gleichzeitigen Zersetzung verbunden ist, neben dieser elektrolytischen Leitung, welche genau dem elektrolytischen Gesetz gemäss erfolgt, keine zweite metallische Leitung eines Theiles der Elektricität in den Flüssigkeiten stattfindet.

317 Die Bestimmung der Producte der Elektrolyse giebt also jedenfalls ein vollständiges Maass für die Intensität des sie bewirkenden Stromes. Man kann dabei die Zersetzung des Wassers, der Silber- oder Kupfersalze u. s. f. zu Grunde legen. Fängt man daher die bei der Wasserzersetzung erhaltenen Gase in einem graduirten Rohr auf, und misst die in einer bestimmten Zeit entwickelte Gasmenge, oder ermittelt man durch Wägen des Wasserzersetzungsapparates vor und nach der Elektrolyse das Quantum des zersetzten Wassers, so entspricht dasselbe direct der Intensität des Stromes. Einen zu diesem Zweck bestimmten Messapparat bezeichnet man mit dem Namen des Voltagalvanometers oder kürzer auch Voltameters.

Man muss bei der Einrichtung desselben möglichst die vielen secundären Erscheinungen, wie Absorption der Gase, Bildung von Ozon und Wasserstoffsuperoxyd (s. w. u.) verhindern, welche die Gasmenge verringern können. Verwendet man zur Entwickelung der Gase aus der verdünnten Schwefelsäure den Fig. 176 abgebildeten Apparat und fängt die durch das Gasleitungsrohr fortgeführten Gase in einer graduirten Glocke auf, so kann man nie sicher sein, dass sich nicht eine gewisse Menge Wasserstoffsuperoxyd und Ozon bildet, oder eine

---

[1]) Foucault, l. c. — [2]) Buff, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVIII, S. 117. 1853*.

Wiedervereinigung der Gase schon während der Elektrolyse an den Platinelektroden stattfindet, oder in der ersten Zeit der Elektrolyse eine Absorption der Gase störend einwirkt. Besser ist es schon, die Gase gleich getrennt in dem Fig. 175 abgebildeten Apparate aufzufangen, obgleich auch hier der letzt erwähnte Uebelstand nicht fortfällt. — Bunsen[1]) bedient sich deshalb für genaue Bestimmungen eines Voltameters, bestehend aus einer kleinen Glasflasche, in welche Platinplatten eingeschmolzen sind, und in deren Hals ein mit Glasfäden oder Glasperlen gefülltes und mit concentrirter Schwefelsäure angefeuchtetes Trockenrohr eingeschliffen ist. Das Fläschchen trägt ausserdem seitlich einen mit einem Glasstöpsel verschliessbaren Hals, durch den man nach der Beendigung des Versuches das Knallgas aus dem Inneren des Apparates vor der Wägung durch trockene atmosphärische Luft verdrängen kann. Amalgamirt man die Platinplatten und glüht sie nachher, so ist eine etwaige Wiedervereinigung der elektrolytisch abgeschiedenen Gase durch die katalytische Wirkung des Platins völlig beseitigt. Besser kann man in die Flasche noch eine kleine Thonzelle einschmelzen, welche die Elektroden von einander trennt. Füllt man ferner das Voltameter mit stark verdünnter Schwefelsäure und erwärmt es in einem Wasserbad auf 60° C., so ist die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd gleichfalls vollständig beseitigt. Die Menge des durch den Strom zersetzten Wassers bestimmt man durch Wägung des Apparates vor und nach dem Durchleiten des Stromes[2]).

318 Für weniger genaue, z. B. technische Zwecke, bei denen sich grössere Gasmengen entwickeln, ist das von Mohr angegebene Voltameter ganz geeignet.

Der Zersetzungsapparat, bestehend aus dem Glasrohre *a* (Fig. 178), welches innen zwei Platinplatten in verdünnter Schwefelsäure enthält, steht mit der mit Chlorcalciumlösung, Wasser oder Quecksilber gefüllten Flasche *b* in Verbindung. Dieselbe trägt ein seitliches Rohr *c*, welches man so lange neigt, bis im Inneren der Flasche und in dem oben mit einem Trichter versehenen Rohr *n* die Lösung gleich hoch steht. Die Luft in der Flasche ist sodann unter dem Druck der Atmosphäre. Wird nun eine gemessene Zeit hindurch die Verbindung der Säule mit dem Zersetzungsapparat *a* hergestellt, so fliesst die durch die entwickelten Gase aus der Flasche *b* verdrängte Flüssigkeit durch das Rohr *c* aus und

---

[1]) Bunsen, Pogg. Ann. Bd. XCI, S. 620. 1854*.

[2]) Andere Voltameter von de la Rive (ähnlich dem Fig. 173 abgebildeten Apparat; nur ist das Glasgefäss oben bis auf eine kleine Oeffnung durch einen Deckel geschlossen und um eine horizontale Axe drehbar. Zugleich sind die die Gase aufnehmenden Glasröhren, welche fast bis auf den Boden des Gefässes hinabgehen, in den Deckel eingekittet, so dass man nach der Gasentwickelung nur das Gefäss mit den daran befestigten Glasröhren umzukehren braucht, um letztere von Neuem mit der verdünnten Säure zu füllen) und von Bertin (Nouv. Opusc., Mém. de la société nat. de Strasbourg. T. VI, p. 31. 1865*).

wird aufgefangen. Nach Beendigung der Zersetzung neigt man das Rohr c wieder so lange, bis die Flüssigkeit im Rohre n und der Flasche gleich hoch steht. — Das Gewicht der ausgetretenen Flüssigkeit giebt dann direct ein Maass für das Volumen der entwickelten Gase.

Bei allen voltametrischen Bestimmungen muss das Volum des entwickelten Gases auf die Temperatur 0° C. und den Barometerstand von 760^{mm} umgerechnet, oder auch sein Gewicht bestimmt werden. Man berechnet hier meist allein das Gewicht des abgeschiedenen Wasserstoffs. Ist das Volumen des Knallgases in Cubikcentimetern beim Druck der Atmosphäre gleich V, also das des Wasserstoffs $v = \frac{2}{3} V$, H der Druck des Gases in Millimetern Quecksilber, p der Druck des Wasserdampfes im Maximum bei der Beobachtungstemperatur t, n die Zahl der Secunden, in denen die Entwickelung stattfand, so ist, da 1 Liter Wasserstoff bei 0° und 760^{mm} Quecksilberdruck 0,0896 Grm. wiegt, die in einer Secunde entwickelte Gasmenge G dem Gewichte nach

$$G = \frac{0{,}0896\,(H - p)}{n\,(1 + 0{,}003665\,t)\,760}\,v \text{ Milligrm.}$$

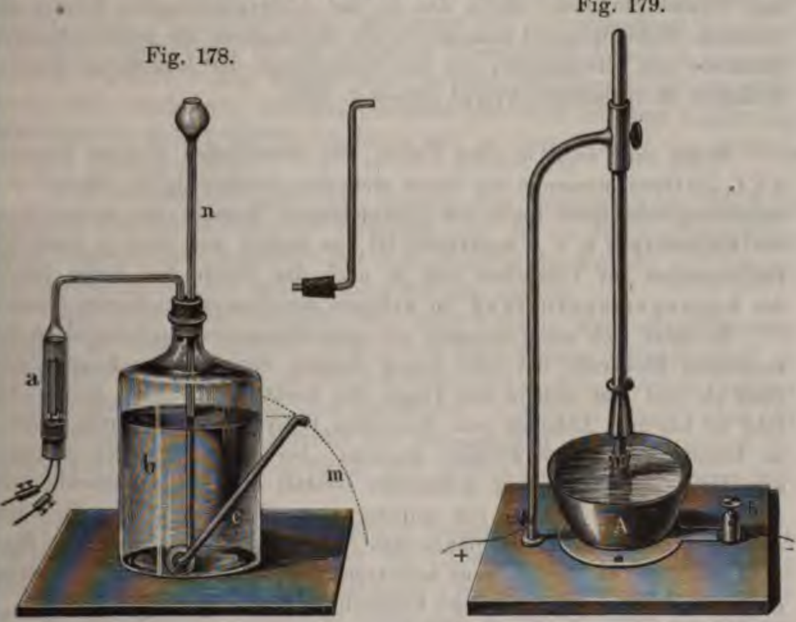


Fig. 178. Fig. 179.

Für genauere Messungen ist das von Poggendorff angegebene Silbervoltameter sehr brauchbar. Eine Platinschale A, Fig. 179, wird in eine auf einem Brett befestigte Fassung von Messing, welche mit der Klemmschraube b verbunden ist, eingesetzt und mit Lösung von salpetersaurem Silberoxyd gefüllt. Die Klemmschraube b wird mit dem negativen Pol der Säule verbunden. An einem metallenen, mit der

319

Klemmschraube c versehenen Statif hängt ein Silberstab, der in eine geeignete Klemme eingeklemmt ist, in die Lösung hinab. Verbindet man die Schraube c mit dem positiven Pol, so scheidet sich das Silber der Lösung auf der Platinschale in Blättchen ab, und kann nach dem Ausgiessen der Lösung mit Wasser gewaschen, getrocknet und mit der Schale gewogen werden.

Von dem Stab am Statif löst sich eine dem abgeschiedenen Silber gleiche Silbermenge auf und der Stab zerfällt allmählich. Um dabei das Herunterfallen des gebildeten Pulvers in die Schale zu vermeiden, umgiebt man den Stab mit einem Läppchen von feinem Zeug oder mit Fliesspapier oder mit einem kleinen Thoncylinder. — Das hohe Atomgewicht des Silbers, seine Unveränderlichkeit beim Abwaschen und Trocknen geben dieser Methode eine grosse Vollkommenheit. Für nicht ganz so genaue Versuche kann man auch in einer concentrirten Lösung von Kupfervitriol in einem Glase oder Porzellangefässe einer positiven Elektrode von Kupferblech eine negative Elektrode von Platinblech gegenüberstellen und nach dem Abspülen und Trocknen der letzteren ihre Gewichtszunahme durch das an ihr niedergeschlagene Kupfer bestimmen. Dabei umgiebt man gleichfalls zweckmässig die positive Kupferelektrode mit Fliesspapier, um das Niederfallen der losgelösten Kupfertheilchen zu verhindern (vergl. indess §. 334).

320 Wenn nun auch in allen Fällen, bei verschieden dichten Strömen u. s. f., die Gewichtsmenge der Ionen stets den gleichzeitig in einem Voltameter abgeschiedenen Ionen des schwefelsauren Wassers oder schwefelsauren Kupferoxyds u. s. f. äquivalent ist, so ändert sich doch je nach den Bedingungen des Versuches und je nach der Natur der Ionen häufig der Aggregationszustand, in welchem dieselben abgeschieden werden.

So setzt sich aus Lösungen von schwefelsaurem Kupferoxyd an der negativen Elektrode bei sehr wenig dichten Strömen das Kupfer sehr glatt ab und legt sich in alle Fugen der Elektroden, deren treues Abbild es bei dem Abheben von denselben liefert. Ist der Strom dichter, so bildet das Kupfer warzige Massen; bei noch dichteren Strömen scheidet es sich in wenig cohärenter Gestalt ab. Silber scheidet sich analog aus einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd bei sehr wenig dichten Strömen in feinen glänzenden Nadeln ab; bei sehr dichten Strömen erscheint es als ein ganz schwarzes sammetartiges Pulver, welches durch viele Ursachen weiss und krystallinisch wird (vergl. §. 336).

Blei erscheint bei der Elektrolyse von essigsaurem und salpetersaurem Bleioxyd stets in feinen grauen, zuweilen auch röthlichen krystallinischen Blättchen, die sich baumartig aneinander lagern.

Andere Metalle, Nickel, Kobalt, Eisen, erscheinen an einer negativen Elektrode von Platin oder Kupferblech fast stets pulverförmig; nur bei sehr wenig dichten Strömen erhält man sie aus möglichst neutralen Lösungen der chemisch reinen schwefelsauren Salze in cohärenter Gestalt.

Gold, Platin u. s. f. verhalten sich ebenso; um sie, ebenso wie das Silber, in dichterer Form und in der Gestalt der Elektrode zu erhalten, muss man sie meist, wie bei der Elektrolyse von Kaliumgoldcyanid, Kaliumplatincyanid und Kaliumsilbercyanid, durch das hierbei an der negativen Elektrode abgeschiedene Kalium secundär reduciren. Wir kommen auf diese Erscheinungen bei der Beschreibung der Elektrolysen der einzelnen Verbindungen zurück.

321 Neben dem primären, rein elektrolytischen Process der Trennung der Ionen treten nun noch eine Menge secundärer, von demselben ganz unabhängiger, rein chemischer Processe durch Einwirkung der durch den Strom abgeschiedenen Ionen auf. Diese Einwirkung kann auf den Stoff der Elektroden und auf den zersetzten Körper, in Lösungen auch auf das Lösungsmittel stattfinden.

Wir wollen vorläufig einige derartige Beispiele anführen:

Elektrolysirt man z. B. eine Lösung von Kupfervitriol zwischen einer positiven Elektrode von Kupfer und einer negativen von Platin, so scheidet sich, bei gleichzeitiger Zersetzung von schwefelsaurem Wasser in demselben Stromkreis, an der negativen Platinelektrode auf 1 Aeq. zersetzten Wassers 1 Aeq. Kupfer aus; an der positiven Elektrode sollte 1 Aeq. SO_4 erscheinen; letzteres verbindet sich aber mit dem Kupfer der Elektrode zu 1 Aeq. $CuSO_4$, welches sich in dem Wasser der elektrolysirten Lösung auflöst.

Oder elektrolysirt man eine Lösung von salpetersaurem Bleioxyd zwischen Platinelektroden, so verbindet sich der an der positiven Elektrode abgeschiedene Sauerstoff mit dem Bleioxyd der Lösung zu braunem Bleisuperoxyd, welches sich an die Elektrode ansetzt.

Oder endlich elektrolysirt man eine Lösung von schwefelsaurem Natron, so zerfällt dasselbe, analog dem schwefelsauren Kupferoxyd, in 1 Aeq. $SO_3 + O$, welches an der positiven, und 1 Aeq. Natrium, welches an der negativen Elektrode sich abscheidet. Letzteres reagirt aber auf das Lösungswasser und scheidet aus demselben 1 Aeq. Wasserstoff ab, während sich 1 Aeq. Natron bildet und in dem umgebenden Wasser löst.

322 Bei diesen secundären Wirkungen kommt vor Allem die Dichtigkeit des elektrolysirenden Stromes und bei Lösungen von Elektrolyten auch die Concentration derselben in Betracht. Ist die Stromesdichtigkeit sehr gering, sind also die Elektroden gross und ist die Intensität der Ströme klein, tritt also an jeder Stelle der Elektroden in der Zeiteinheit nur eine sehr kleine Menge der Ionen auf, so können sie sich eventuell ganz vollständig mit den Elektroden oder den Bestandtheilen der Lösung in dieser oder jener Weise verbinden und secundäre Producte liefern; ist der Strom dicht, so können gewisse Quantitäten der Ionen unverändert auftreten, indem sie nicht mit einer hinlänglich grossen Oberfläche der umliegenden Körper in Berührung kommen, um sich völlig mit ihnen

zu verbinden. Auch können in letzterem Falle Verbindungen mit grösserem Gehalt des abgeschiedenen Ions, in ersterem solche mit geringerem Gehalt entstehen.

323 Ebenso werden bei grösserer Concentration der Lösung des Elektrolytes die abgeschiedenen Ionen grössere Mengen des letzteren vorfinden und so sich leichter mit demselben verbinden, als bei verdünnteren Lösungen.

Elektrolysirt man z. B. eine Lösung von Kupferchlorid zwischen Platinelektroden, so scheidet sich an der positiven Elektrode 1 Aeq. Chlor, an der negativen 1 Aeq. Kupfer ab. Je nachdem nun die Lösung verdünnter oder concentrirter, der Strom dichter oder weniger dicht ist, bleibt ein grösserer oder geringerer Theil des Kupfers unverändert; der Rest bildet mit dem Chlorid der Lösung Kupferchlorür. Bei sehr wenig dichten Strömen und sehr concentrirten Lösungen erhält man nur letzteres.

324 Ferner ist auf die secundären Wirkungen von Einfluss, ob die Bestandtheile der Elektroden oder der Lösung sich nur in einem oder in mehreren Verhältnissen mit den Ionen verbinden können.

Elektrolysirt man gleichzeitig in zwei U-förmigen Röhren oder zwei durch einen Thoncylinder in zwei Abtheilungen getheilten Zellen verdünnte Chlorwasserstoffsäure oder eine ammoniakalische Lösung von schwefelsaurem Ammoniak, und bedient sich in dem einen Rohre einer positiven Elektrode von Zink, in dem anderen einer solchen von Kupfer, so löst sich in dem ersten Rohre die Zinkmenge 32,53, in dem anderen die Kupfermenge 2 × 31,7 [1]). Es ist dies indess kein Beweis für die Aequivalenz dieser Werthe. Dieselben werden nur bei sehr wenig dichten Strömen unter Bildung von Zinkchlorid oder schwefelsaurem Zinkoxyd einerseits, von Kupferchlorür oder Kupferoxydulammoniakverbindungen andererseits beobachtet. Bei dichteren Strömen würde für dieselbe gelöste Zinkmenge die Menge des gelösten Kupfers unter Bildung steigender Mengen von Chlorid und Oxydsalz bis zu 31,7 sinken. Verwendet man bei dem obigen Versuch eine Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd unter Anwendung einer positiven Kupferelektrode, so löst sich gleich von vornherein die Zinkmenge 32,53 und die Kupfermenge 31,7 [2]).

Als in ähnlicher Weise Renault (l. c.) verschiedene Lösungen mittelst wenig dichter Ströme in Zellen elektrolysirte, die durch einen Thoncylinder in zwei Abtheilungen getheilt waren, und als positive Elektroden in dem Thoncylinder verschiedene Metalle verwendete, erhielt er die folgenden Resultate. Zugleich wurde in denselben Stromkreis eine

---

[1]) Renault, Ann. de Chim. et de Phys. [4] T. XI, p. 137. 1867*.

[2]) In diesem Sinne ist ein Ausspruch Bunsen's (Pogg. Ann. Bd. XCI, S. 619. 1854*) zu verstehen, wonach mit der Dichtigkeit des Stromes seine Kraft wächst, Verwandtschaften zu überwinden.

hnliche Zersetzungszelle voll Kochsalzlösung eingeschaltet, in der sich in Zinkstab als positive Elektrode löste. Auf 1 Aeq. gelösten Zinks urden von den übrigen Elektroden folgende Mengen gelöst:

Lösungsmittel	Gelöst	Menge	Product
erdünnte Salpetersäure, Wismuthchlorür und Salzsäure	Wismuth	$\frac{1}{3}$ Aeq.	$BiCl_3$
oppelt-chromsaures Kali und Salzsäure, Antimonchlorür und Salzsäure	Antimon	$\frac{1}{3}$ Aeq.	$SbCl_3$
alzsäure	Gold	$\frac{2}{3}$ Aeq.	Au_2Cl_3
ali und Salpeter, Schwefelsäure	Zinn	$\frac{1}{2}$ Aeq.	SnO_2
innchlorid, Königswasser, Bromwasser . .	Zinn	1 Aeq.	SnO_2
alilauge, Königswasser, Zinkchlorür, Salpetersäure	Aluminium (ähnl. Arsen)	$\frac{1}{3}$ Aeq.	AlO_3
erdünnte Schwefelsäure, Eisenchlorid, verdünntes Königswasser, Kochsalz, doppelt-chromsaures Kali und Chlorwasserstoffsäure	Eisen	1 Aeq.	FeO
yankalium	Quecksilber	1 Aeq.	HgO
alpetersäure, salpetersaures Kupfer . . .	Quecksilber	2 Aeq.	Hg_2O

Von Magnesium, Thallium, Blei, Tellur löst sich im Allgemeinen ei ähnlichem Verfahren je 1 Aeq. auf, so dass sich hier die aus gleichen equivalenten bestehenden Verbindungen bilden.

Von Legirungen und Schwefelverbindungen, Aluminiumbronze, Bronze, Messing, Silber und Kupfer, Schwefelkies u. s. f., lösen sich bei wenig dichten Strömen ebenfalls Mengen auf, deren Bestandtheile zusammen dem abgeschiedenen negativen Ion äquivalent sind. — Bei dichteren Strömen würde man selbstverständlich andere Resultate erhalten können.

Da nun durch die Elektrolyse selbst die Zusammensetzung der Elektrolyten an den Elektroden sich ändert, so können während des Verlaufes derselben verschiedene Verbindungen entstehen; also z. B. bei der Elektrolyse einer Chlorkaliumlösung zwischen Platinelektroden an der positiven Elektrode durch die Einwirkung des abgeschiedenen Chlors auf das Salz erst chlorsaures Kali, dann auch überchlorsaures Kali u. s. f.

Wir werden im Folgenden noch manche Beispiele des Einflusses der Stromesdichtigkeit auf die secundären Vorgänge der Elektrolyse anzuführen haben.

Endlich ändern sich häufig die Ionen nach ihrer Abscheidung, indem sie zum Theil oder ganz in allotrope Zustände übergehen; so wird z. B. bei der Elektrolyse des schwefelsauren Wassers ein Theil des Sauerstoffs 325

im ozonisirten Zustande abgeschieden. Die später zu beschreibenden Versuche lassen es möglich erscheinen, dass ursprünglich aller Sauerstoff bei der Elektrolyse im activen Zustande abgeschieden wird, aber im Entstehungsmoment in den gewöhnlichen Zustand übergeht.

Nachdem wir im Vorhergehenden im Allgemeinen die primären und secundären Erscheinungen charakterisirt haben, welche die Abscheidung der Ionen verschiedener Verbindungen durch den elektrolytischen Process begleiten, wollen wir nun diese Erscheinungen im Einzelnen näher beschreiben und begründen. Wir betrachten nach einander die Elektrolyse der geschmolzenen Körper und der Lösungen der Elektrolyte.

II. Elektrolyse geschmolzener Elektrolyte.

326 Zersetzt man geschmolzenes Bleioxyd oder Bleisalze, Chlorblei u. s. f. zwischen Platinelektroden, so verbindet sich das an der negativen Elektrode abgeschiedene Blei mit dem Platin zu einer Legirung. Geschmolzenes Einfach-Chlorzinn, SnCl, giebt an der negativen Elektrode ebenso Platinzinn, welches schmilzt. An der positiven verbindet sich das durch die Elektrolyse entwickelte Chlor mit dem Zinnchlorür zu Zinnchlorid, welches in Dämpfen entweicht. Besteht die positive Elektrode aus Zinn, so löst sich von ihr eine Zinnmenge ab, welche der an der negativen Elektrode abgeschiedenen Zinnmenge gleich ist [1]).

Geschmolzenes Chlorsilber zwischen Silberelektroden scheidet ebenso an der negativen Elektrode 1 Aeq. Silber ab. Das gleichzeitig an der positiven Elektrode erscheinende 1 Aeq. Chlor verbindet sich mit dem Silber der Elektrode zu 1 Aeq. neu gebildeten Chlorsilbers.

Häufig treten noch andere secundäre Processe ein. So bildet sich z. B. an einer negativen Elektrode von Gold oder Platin in geschmolzenem Salpeter erst eine grünliche oder blaue Flüssigkeit, die dann Goldoxyd oder Platinoxyd absetzt [2]).

Geschmolzenes kaustisches Kali giebt bei dem Durchleiten des Stromes von 200 Elementen an der negativen Elektrode Kalium, welches verbrennt. Indess sieht man das Lichtphänomen schon bei Anwendung von 6 Elementen. — Eine positive Elektrode von Platin löst sich hierbei auf. — Wendet man eine negative Elektrode von Platin, eine positive von Silber an, so schlägt sich allmählich an ersterer Silber nieder, welches also durch den elektrolytisch an der positiven Elektrode entwickelten Sauerstoff oxydirt, vom Kali gelöst und dann durch das Kalium an der negativen Elektrode secundär reducirt ist.

Geschmolzenes Natron verhält sich ebenso.

Schwefelsaures Natron giebt entsprechend an der negativen Elektrode Natrium, welches sich mit dem Platin der Elektrode verbindet.

---

[1]) Faraday, Exp. Res. Ser. VII, §. 789, 819. 1834*. — [2]) Hittorf, Pogg. Ann. Bd. LXXII, S. 481. 1847*.

Chlorsaures Kali giebt an der positiven Elektrode ein Gemenge von Chlor und Sauerstoff, von denen letzterer ozonartig riecht und mit Wasser Nebel bildet [1]).

Die Elektrolyse geschmolzener Salze ist namentlich zur Darstellung schwer reducirbarer Metalle angewandt worden. 327

Um auf diese Art Magnesium zu gewinnen, schmilzt man Chlormagnesium in einem durch eine Porzellanwand fast bis auf den Boden in zwei Abtheilungen getheilten Porzellantiegel [2]) (Fig. 180). Der Tiegel ist mit einem doppelt durchbohrten Porzellandeckel bedeckt, durch dessen Löcher Elektroden aus Bunsen'scher Kohle in die Abtheilungen des Tiegels hineingehen. Man verbindet sie mit den Polen einer Säule von etwa 10 Bunsen'schen Elementen. Das abgeschiedene Magnesium ist leichter als die geschmolzene Salzmasse und würde an ihrer Oberfläche verbrennen. Man giebt deshalb der einen Seite der negativen Elektrode eine etwas concave Form und schneidet auf dieser Seite sägeförmige Einschnitte in dieselbe, in welchen das Metall sich ansetzt.

Fig. 180.



Das Magnesium lässt sich ferner sehr bequem in kleineren Mengen darstellen, indem man in das Rohr einer irdenen Pfeife einen Eisendrath einschiebt, so dass er noch 1 bis 2 Linien in den Kopf derselben hineinragt. Man schmilzt in dem Kopfe ein Gemenge von gleichen Gewichten Chlorkalium und Chlormagnesium und senkt in dasselbe ein Stück Bunsen'scher Kohle, welche mit dem positiven Pol der Säule verbunden ist, während der Eisendrath als negative Elektrode dient. Das sich an letzterem bildende Magnesium ist schwerer als die geschmolzene Salzmasse und setzt sich daher in dem unteren Theile des Pfeifenkopfes ab.

Calcium, Kalium, Natrium [3]) verbrennen bei Anwendung der obigen Methode leicht, und es ist nöthig, einen Strom von sehr grosser Dichtigkeit anzuwenden, um sie zu erhalten. Deshalb schmilzt man die Chlormetalle in einem Porzellantiegel und stellt einer recht grossen positiven Elektrode von Kohle, einer Kohlenplatte, einen nur etwa 2 Linien tief in die Masse eintauchenden Klaviersaitendrath oder ein zugespitztes Graphitstäbchen (aus einem Bleistift [4]) als negative Elektrode gegenüber. Alle drei Minuten schlägt man in einer Reibschale von letzterem die gebildeten Metallkügelchen ab. Für die Darstellung von Kalium bedient

---

[1]) Brester, Archives Néerlandaises des Sciences exactes. 1866. T. I, p. 296. Archives Nouv. S. T. XXVIII, p. 62. 1867*. — [2]) Bunsen, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXII, S. 137. 1852*; Pogg. Ann. Bd. XCII, S. 648. 1854*. — [3]) Matthiessen, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIII, S. 277. 1855*. Chem. J. Ser. VIII, p. 107. — [4]) Böttger siehe Linnemann, Erdmann's Journ. Bd. LXXIV, S. 185. 1858*.

man sich hierbei am besten des Cyankaliums und einer Säule von 3 bis 4 Bunsen'schen Elementen [1]).

Zur Darstellung von Calcium bedient man sich eines geschmolzenen Gemisches von 2 Aeq. Chlorcalcium, 1 Aeq. Chlorstrontium und Salmiak, welcher letztere beim Schmelzen verdampft. Aus einem Gemisch von 1 Aeq. Chlorcalcium mit 1 Aeq. Chlorkalium oder 2 Aeq. Chlornatrium, welches man mit Salmiak zusammenschmilzt, erhält man nur Kügelchen von Kalium oder Natrium, so dass diese das Calcium nicht aus seinen Verbindungen reduciren. Erhitzt man bei der Operation den Tiegel nur so stark, dass auf der Oberfläche des Gemisches stets eine feste Kruste bleibt, so sammeln sich unter derselben reichliche Mengen Metall.

Strontium wird ganz analog aus einem Gemisch von Chlorstrontium und Salmiak dargestellt.

Ein in einem Tiegel geschmolzenes Gemenge von Fluorcer und Fluorkalium giebt bei der Elektrolyse in einem Porzellantiegel ein Gemenge (Verbindung?) von Cer und Silicium, indem aus der Tiegelmasse Kieselsäure sich auflöst. — Kieselfluorkalium liefert bei der Elektrolyse amorphes Silicium [2]).

Bei der Zersetzung von geschmolzenem Borax erhält man an der positiven Elektrode Sauerstoff, an der negativen Kügelchen von Natrium, welche verbrennen, und secundär reducirtes Bor. — Ebenso reducirt sich das Radical der Säure anderer geschmolzener alkalischer Salze secundär an der negativen Elektrode [3]).

Kieselsäure, pulverförmig in einem Platintiegel erhitzt, zeigt nach Einwirkung des Stromes ein Verpuffen, und der Boden des Tiegels, welcher als negative Elektrode dient, wird durchbohrt, vermuthlich durch Bildung von Silicium. Trockenes Antimonoxyd und Antimonoxychlorid zersetzen sich nicht, wohl aber Zinkoxyd (bei starker Hitze) und Schwefelantimon (unter Absatz von Schwefel an der positiven Elektrode); Realgar nur bei Anwendung von 260 Elementen; die Producte Schwefel und Arsen verbrennen [4]).

328 Auch geschmolzene Legirungen sollen in Folge eines elektrolytischen Processes beim Durchleiten des Stromes unhomogen werden. So wird nach Gerardin [5]) Schnellloth (Zinn und Blei) an der positiven Elektrode nach dem Erkalten brüchig, an der negativen weich.

Natriumamalgam soll an der positiven Elektrode nach dem Durchleiten des Stromes nicht mehr Wasser zersetzen, wohl aber an der negativen.

---

[1]) Linnemann, Erdmann's Journ. Bd. LXXIII, S. 415. 1858*. — [2]) Ullik, Wien. Ber. Bd. LII, S. 115. Chem. Centralbl. 1865. S. 1045*. — [3]) Gerardin, Compt. rend. T. LIII, p. 727. 1861*. — [4]) Tichanowitsch und Lapschin, Chem. Centralbl. 1861. Nro. 38. S. 613*. Bullet. de St. Petersbourg T. IV, p. 80. — [5]) Gerardin, l. c.

Eine Legirung von Kalium und Natrium soll beim Durchleiten des Stromes an beiden Elektroden fest werden. — Bei geringen Beimengungen eines Metalles A zu einem Metall B soll ersteres stets zur negativen Elektrode sich begeben (z. B. bei Amalgamen von Gold oder Wismuth [1]).

Von besonderem Interesse sind die Resultate der Elektrolyse, wenn dasselbe Metall verschiedene Salzreihen bildet, oder die Salze nach der chemischen Formel nicht aus gleichen Aequivalentmengen der Bestandtheile bestehen, oder die Säure mehrere Reihen verschieden basischer Salze liefern kann. 329

So beobachtete schon Faraday [2]) mit voller Sicherheit, dass geschmolzenes zweifach borsaures Natron leitet und an beiden Polen bei der Elektrolyse Gas giebt. Freilich könnte man auch annehmen, dass das geschmolzene Salz nur ein Gemenge von Borsäure und einfach borsaurem Natron wäre.

Einige weitere Angaben sind hierüber namentlich von Buff [3]) gemacht worden.

Kupferchlorür wurde in einem U-Rohr geschmolzen und zersetzt, indem als positive Elektrode ein bis auf sein unteres Ende mit einer Glasröhre umgebener Kupferdrath diente. Derselbe hatte 0,312 Gramm an Gewicht verloren, während aus einer in den Stromkreis eingefügten Kupfervitriollösung gleichzeitig 0,155 Gramm Kupfer ausgeschieden waren. Auf 1 Aeq. Kupfer in letzterer waren daher 2 Aeq. Kupfer von der negativen Elektrode im geschmolzenen Chlorür gelöst, also 1 Aeq. Chlor aus demselben an derselben abgeschieden. Das Salz verhält sich also wie eine aus gleichen Aequivalenten Chlor und Kupfer bestehende Verbindung; nur muss dem Kupfer in diesem Falle ein doppelt so grosses Aequivalentgewicht $cu = 63{,}4$ beigelegt werden, als in den Oxydsalzen.

Aluminiumchlorid, in einem Uförmigen Rohre geschmolzen, liefert an der negativen Elektrode Aluminium, so dass es direct zersetzt wird. Das genauere Resultat ergiebt sich bei der Elektrolyse des gelösten Salzes (s. §. 346).

---

[1]) Einen ähnlichen Process hat man zur Reinigung des Eisens anzuwenden versucht, indem man z. B. Eisenstäbe, wie sie zur Stahlfabrikation gebraucht werden, in Holzkohlen- und Kalkpulver mit Zusatz von Zinkfeilen einlegte, zum Dunkelrothglühen erhitzte und dann einen Strom hindurchleitete (Wall u. Black, Dingl. Journ. Bd. CXXIX, S. 420. 1853*; vgl. auch Fleury, ibid. Bd. CLXII, S. 314. 1861*. Winkler, ibid. Bd. CLXI, S. 305. 1861*). Zur Läuterung von Gussstahl soll hierbei das Metall in Fluss gebracht werden, und der Strom bis zum Erkalten hindurchgeleitet werden. — Nach Winkler würde man als positive Elektrode ein Eisen- oder Manganerz, als negative Kohle anwenden. An ersterer sollten die oxydirbaren Bestandtheile des Eisens, Schwefel, Kiesel, Phosphor, oxydirt werden. In ähnlicher Weise sollten aus Blei, Zink, Kupfer alle oxydirbaren Bestandtheile abgeschieden werden. Winkler (Dingl. Journ. Bd. CLXIII, S. 188. 1862*) schlägt auch vor, die auf dem Eisen im Hohofen schwimmende Schlacke mit dem positiven, das Eisen unter derselben mit dem negativen Pol der Säule zu verbinden. Dann würde secundär die Wirkung der am Eisen abgeschiedenen Ionen der Schlacke seine Reinigung bewirken können. — [2]) Faraday, Exp. Res. Ser. VII, §. 700. 1834*. — [3]) Buff, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CX, S. 267. 1859*.

Chloraluminium, gemengt mit Chlornatrium [1]) in einem Porzellantiegel geschmolzen, welcher in einem irdenen Tiegel bis zum Schmelzen des Salzes erhitzt wird, und der eine negative Elektrode von Platinblech, eine positive, in einem Thoncylinder befindliche Elektrode von Kohle enthält, zersetzt sich nach Deville [2]) in der Weise, dass sich an der negativen Elektrode Aluminium und Kochsalz absetzt. Am positiven Pol erscheinen Chlor und Dämpfe von Chloraluminium, die man durch Zusatz von Salz verhindert. Das Aluminium scheint demnach ein secundäres Product zu sein, hervorgebracht durch die reducirende Wirkung des Natriums. Das Salz scheint sich also ähnlich wie Natriumgoldchlorid in Lösung (§. 346) nach der Formel $Na + (Al_2Cl_3 + Cl)$ zuerst direct zu zersetzen in Natrium, welches sich an der negativen, und Aluminiumchlorid und Chlor, die sich an der positiven Elektrode abscheiden [3]).

Von besonderem Interesse ist die Elektrolyse der Molybdänsäure, welche, über Kohlenfeuer in einem U-Rohr geschmolzen, leitet [4]). Nach dem Elektrolysiren gab dieselbe einen fast schwarzen Rückstand mit glänzenden Krystallen, der sehr gut leitet, beim Anlegen der Poldräthe sich an der Berührungsstelle entzündet und blau wird. Er enthält die Verbindung $MO_2 + 2MO_3$, so dass Molybdänsäure möglicher Weise in MO_2 und O zerfällt. Es ist sehr zu bedauern, dass sich hierbei die an den Polen abgeschiedenen Stoffe nicht direct auffangen und von einander trennen lassen, und so das wichtige Resultat vollständig bestätigt werden kann.

Vanadinsäure scheint sich ebenso zu verhalten.

Wasserfreie Chromsäure leitet nach Buff, wenn sie geschmolzen ist, und wird möglicher Weise in Chromoxyd und Sauerstoff zersetzt. Da meist schon durch die Schmelzhitze eine Zersetzung eintritt, ist die Elektrolyse nicht genau durchzuführen.

Zweifach chromsaures Kali, in einer U förmigen Röhre geschmolzen bei so niederer Temperatur, dass es sich von selbst durch die Hitze nur schwach zersetzt, giebt an der positiven Elektrode Sauerstoff, an der negativen Krystalle von Chromoxyd, und in der dieselben umgebenden Salzmasse Chromsäure und Chromoxyd (CrO_2). Geuther [5]) glaubt, dass das Salz in KO, CrO_3 und CrO_3 zerfalle. Die Chromsäure sollte dann weiter in CrO_2 und O zerlegt werden.

Nach Buff (l. c.) verliert das in einem U förmigen Rohr zwischen einem schmalen Platinblech als negative und einer flachen Drathspirale als positive Elektrode elektrolysirte geschmolzene Salz gegen 1 Aeq. im Kupfervoltameter niedergeschlagenen Kupfers im Ganzen etwas mehr als 2 Aeq. Sauerstoffgas. Diese Sauerstoffentwickelung findet fast nur an der

---

[1]) Bunsen. Pogg. Ann. Bd. XCII, S. 648. 1854*. — [2]) Deville, Ann. de Chim. et de Phys. [3] T. XLIII, p. 29. 1855*. — [3]) Vergl. Hittorf, Pogg. Ann. Bd. CVI. S. 541. 1859*. — [4]) Buff, l. c.* — [5]) Geuther, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIX, S. 314. 1856*.

tiven Elektrode statt. Zugleich bildet sich an derselben eine braune
bung, woraus **Buff** folgert, dass an der Elektrode durch den elektro-
schen Process Chromsäure abgeschieden sei, die sich durch die Hitze
Chromoxyd und Sauerstoff zerlegt habe. Ein Zusatz von neutralem
omsaurem Kali verhinderte diese Zerlegung, so dass dann die ent-
kelte Sauerstoffmenge nur um $^1/_5$ Aeq. grösser war, als die aus dem
chzeitig niedergeschlagenen Kupfer berechnete Menge.

Dass hierbei auch eine Einwirkung des an der positiven Elektrode
wickelten activen Sauerstoffs auf die gleichzeitig abgeschiedene Chrom-
re statthaben, und dadurch die Vermehrung des Sauerstoffs bedingt
n konnte, folgt aus den Versuchen von Schönbein.

An der negativen Elektrode bildet sich eine grüne Kruste, welche
der Elektrode sehr fest haftet und mit ihr leicht aus dem geschmolze-
n Salz entfernt werden kann. In der unmittelbaren Umgebung dersel-
n befindet sich nur unzersetztes saures chromsaures Kali.

Eine Elektrolyse dieses Salzes, ausgeführt in einem, fast bis auf
nen Boden durch eine Thonwand in zwei Abtheilungen getheilten Por-
lantiegel, ergab:

Abgeschieden im Kupfervoltameter 1,525 Grm. Kupfer = 1 Aeq. Cu.
In der Kruste an der negativen Elektrode

a) 1,239 Grm. Chromoxyd . . . . = $^1/_3$ Aeq. Cr_2O_3
b) 0,296 Grm. Kali und 4,858 Grm. neutrales chrom-
saures Kali, welche enthalten 1,175 Grm. Kali;
zusammen also 1,471 Grm. Kali . . . . . = $^2/_3$ Aeq. KO.

Buff folgert hieraus, dass der Strom in dem geschmolzenen Salze
n theile zwischen dem neutralen chromsauren Kali $[K + (CrO_3 + O)]$
d der mit ihm verbundenen Chromsäure, welche letztere in Chromoxyd
d Sauerstoff zerfalle.

Im Ganzen sollen aber doch dem Kupfer im Voltameter äquivalente
ngen zersetzt werden, so dass z. B. die Sauerstoffmenge am positiven
l genau 1 Aequivalent betragen würde, wenn sie nicht durch secun-
re Einflüsse vermehrt würde.

Uebrigens ist die Elektrolyse dieses Salzes durch die Elektrolyse
s gelösten Salzes völlig bestimmt (§. 346); es zerlegt sich in 1 Aeq. K
der negativen Elektrode, und 1 Aeq. $2CrO_3 + O$ an der positiven.
e wirklich auftretenden Producte sind secundär.

. Elektrolyse der wässerigen Lösungen der Elektrolyte.

Wir haben schon §. 309 angeführt, dass die wässerigen Lösungen 330
· Elektrolyte, z. B. der Haloïd- und Sauerstoffsalze, sich gegen den gal-
nischen Strom so verhalten, wie wenn in ihnen nur das gelöste Salz
setzt würde.

Früher indess ist eine andere Annahme gemacht worden. Wir haben §. 321 erwähnt, dass bei der Elektrolyse der Alkalisalze, z. B. des schwefelsauren Natrons, Wasserstoff an der negativen, Sauerstoff an der positiven Elektrode entweicht. Es lag daher die Vermuthung nahe, dass auch in anderen Fällen, bei der Elektrolyse der Salze des Kupfers, Bleies, Silbers, das Auftreten der Metalle secundär durch die Zersetzung des Wassers bedingt wäre, indem der an der negativen Elektrode abgeschiedene Wasserstoff secundär im Entstehungsmoment eine äquivalente Menge Metall reducirte. Dieser Process sollte also ganz analog dem Oxydationsprocess sein, der zuweilen an der positiven Elektrode durch den daselbst auftretenden Sauerstoff, z. B. bei der Bildung von Bleisuperoxyd in Bleisalzen u. s. f., hervorgerufen ist. In dieser Art sah auch Faraday[1]) die elektrolytischen Vorgänge bei der Zersetzung der Metallsalze an.

331 Man könnte den Einfluss dieser vermeintlichen primären Wasserzersetzung auf die elektrolytischen Vorgänge in den Salzlösungen in verschiedener Weise auffassen:

Nach einer älteren Ansicht sollte das Wasser allein primär in den Lösungen zersetzt werden und der aus demselben abgeschiedene Wasserstoff aus den Salzen in den Lösungen das Metall reduciren, so also z. B. bei der Elektrolyse der Kupfervitriollösung das Kupfer.

Schon Hisinger und Berzelius[2]) haben es als sehr unwahrscheinlich angesehen, dass der Wasserstoff auch Zink und Eisen in dieser Art reduciren könnte. Sodann müsste auf jedes Aequivalent Metall auch an der negativen Elektrode 1 Aeq. Säure auftreten. Wenn auch Smee[3]) bei der Elektrolyse von Kupfervitriol zwischen Kupferelektroden, bei der die negative Elektrode sich über der positiven in einem hohen Glase befand, aus dem allmählichen Auftreten von Wasserstoff und schwammigem Kupfer an jener Elektrode einen Beweis für jene Abscheidung von Säure finden wollte, so ist dieselbe doch auf andere Ursachen begründet, indem sich daselbst durch die Elektrolyse die Lösung verdünnt (s. w. u.). Verhindert man, indem man z. B. die negative Elektrode unterhalb der positiven anbringt, die Bildung von sehr verdünnter Lösung und Wasser an derselben, so findet diese Abscheidung von Wasserstoff nie statt.

Auch die Elektrolyse einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul zwischen Platinelektroden entscheidet gegen diese Annahme. Wird gleichzeitig mit derselben ein Voltameter in den Stromkreis eingeschaltet, so erscheint, während in letzterem 1 Aeq. Wasser zersetzt wird, an der negativen Elektrode gleichzeitig Eisen und Eisenoxydul und Wasserstoff entweicht. Bestimmt man indess die Gesammtmenge des neben unverändertem Salz daselbst sich vorfindenden Eisens, sei es als Metall, sei es als Eisenoxydul, so beträgt diese nach der Elektrolyse genau ein Aequi-

[1]) Faraday, Exp. Res. Ser. VII, p. 742. 1834* u. f. — [2]) Hisinger und Berzelius, Gehlen, N. Journ. Bd. I, S. 147. 1803*. — [3]) Smee, Phil. Mag. [3] Vol. XXV, p. 438. 1844*; Pogg. Ann. Bd. LXV, S. 473*.

alent. Würde der Wasserstoff das Eisen secundär reducirt haben, so müsste die so gefundene Eisenmenge kleiner sein, indem der frei entweichende Theil des Wasserstoffs keine Reductionswirkungen ausüben konnte[1].

Eine zweite Annahme ist die, dass gleichzeitig äquivalente Mengen des Salzes und Wassers zersetzt werden. Bei der Elektrolyse der Lösung des schwefelsauren Kupferoxydes sollte sich also

	aus dem Wasser	aus dem Salz
an der positiven Elektrode	1 Aeq. O	1 Aeq. SO_3
an der negativen Elektrode.	1 Aeq. H	1 Aeq. CuO

ausscheiden. Die an der positiven Elektrode gebildeten Stoffe würden beide erscheinen; an der negativen reducirte secundär der Wasserstoff das Kupferoxyd unter Bildung von Wasser zu metallischem Kupfer, welches sich auf der Elektrode ausschiede. Bei der Elektrolyse der Alkalisalze, wo die abgeschiedenen Alkalien durch Wasserstoff nicht so leicht reducirbar sind, erscheinen nach dieser Annahme die primären Producte der Elektrolyse, Alkali und Wasserstoff, ungeändert an der negativen Elektrode.

Nach dieser Ansicht würde aber in einer dem Strom ausgesetzten Salzlösung stets gleichzeitig 1 Aeq. Salz und 1 Aeq. Wasser zersetzt werden, während zugleich in einem in den Stromkreis eingefügten Zersetzungsapparat mit geschmolzenem Chlorblei nur 1 Aeq. zersetzt würde. In beiden Fällen wären also die Wirkungen nicht gleichwerthig. Auch wäre es nicht wahrscheinlich, dass in verschieden concentrirten Lösungen sich der Strom stets genau in zwei gleiche Hälften theilte, von denen die eine das Wasser, die andere das Salz zersetzte.

Hiernach ist man zu der Annahme berechtigt, dass nur das Salz in der Lösung zersetzt wird, und das Metall desselben sich direct ausscheidet. Es bleibt unverändert, wenn es für sich das Wasser nicht zersetzen und sich unter Abscheidung von Wasserstoff mit dem Sauerstoff desselben verbinden und sich auch nicht mit dem elektrolysirten Salz zu einer niederen Stufe verbinden kann, wie bei der Elektrolyse einzelner Gold-, Silber- und Kupfersalze. Im gegentheiligen Falle verbindet sich das Metall secundär mit einem Theile des gelösten Salzes (wie sich bei der Elektrolyse vom Kupferchlorid Kupferchlorür bildet), oder es wirkt auf das Wasser zersetzend ein und scheidet unter Bildung von 1 Aeq. Oxyd 1 Aeq. Wasserstoff ab (bei der Elektrolyse der Alkalisalze). 332

Hiermit stimmt die Erfahrung, dass reines Wasser ein äusserst schlechter Leiter der Elektricität ist. Wird demselben ein Salz beigemengt, und ginge der Strom abwechselnd durch die Salz- und Wassertheilchen, so würde die Leitungsfähigkeit fast ebenso gering sein müssen, wie bei reinem Wasser. Wir finden aber, dass die Leitungsfähigkeit des

[1]) Hittorf, Pogg. Ann. Bd. LXXXIX, S. 209. 1853*.

Wassers durch Zusatz von Salzen in hohem Grade wächst, und zwar zuerst proportional dem Salzgehalt, und dann bei weiterem Zusatz langsamer, so dass also hier nur allein das dem Wasser beigemengte Salz leitet, die Stromestheile, welche das Wasser durchfliessen, aber äusserst unbedeutend sind.

Wir wollen für eine Reihe von gelösten Salzen die Ionen und die wesentlichsten secundären Einwirkungen derselben bestimmen.

Es treten hier oft sehr viele störende Einflüsse zu dem einfachen elektrolytischen Vorgange hinzu, die wohl zu beachten sind. Häufig sind z. B. die Salze in ihren Lösungen nicht mehr als solche vorhanden, sondern zersetzt, und die Elektrolyse geschieht ganz anders, als sie in dem für sich geschmolzenen Salze stattfinden würde.

Leiten die Lösungen der Salze schlecht, so darf man nicht, wie es oft von Physikern geschehen ist, die Leitungsfähigkeit der Lösung bei der Elektrolyse durch Zusatz einer Säure verbessern, da dann die letztere zersetzt wird, und durch secundäre Einwirkung ihrer Ionen auf die Bestandtheile des gelösten Körpers die Producte an den Elektroden bedingt sind.

333 Wir beginnen mit den Elektrolysen der Verbindungen, welche aus gleichen chemischen Aequivalenten der mit einander verbundenen Stoffe bestehen *).

Wir bezeichnen immer die Mengen der abgeschiedenen Ionen, indem wir annehmen, dass in einem gleichzeitig in den Stromkreis eingefügten Voltameter 1 Aeq. Wasserstoff entwickelt worden sei.

Eins der einfachsten Beispiele der Zersetzung bietet die Elektrolyse der wässerigen Lösung des Chlorzinks. Wird dieselbe zwischen Platinelektroden zersetzt, so scheidet sich an der positiven Elektrode 1 Aeq.

) Ueber die Anwendung der primär und secundär elektrolytischen Processe in der analytischen Chemie vergl. Luckow, Dingl. Journ. Bd. CLXXVII, S. 231, 296; Bd. CLXXVIII, S. 42. 1865[1]).

Man hat namentlich Metalle, z. B. Kupfer[2]), Silber[3]), Wismuth, durch den Strom an der negativen Elektrode abgeschieden und so direct in den Lösungen bestimmt, oder den daselbst auftretenden Wasserstoff verwendet, um sich mit dem in denselben enthaltenen Metall, z. B. Arsen zu Arsenwasserstoff[4]) zu verbinden. Auch hat man das Mangan bestimmt, indem man es secundär durch den an der positiven Elektrode abgeschiedenen Sauerstoff in Mangansuperoxydhydrat verwandelte und letzteres durch Glühen in Manganoxydoxydul überführte. Ebenso kann man Blei als Bleisuperoxyd aus einer stark salpetersauren Lösung abscheiden[5]).

Auch hat man Roheisen zur Bestimmung des Kohlegehaltes gelöst, indem man es als positive Elektrode in verdünnter Salzsäure verwendete[6]).

Die weitere Ausführung dieses Gegenstandes liegt ausser dem Bereich dieses Werkes.

[1]) Auch Gaultier de Claubray, Chem. Jahresber. 1850, S. 602*; Bloxam, Chem. Jahresber. 1860, S. 645* u. 1862, S. 597*.

[2]) Luckow, l. c. und Gibbs, Zeitschr. analyt. Chem. Bd. III, S. 334. 1864*.

[3]) Bloxam, l. c. Nicklès, Chem. Jahresber. 1862, S. 610*; Luckow, l. c.

[4]) Bloxam, l. c. Morton in Smee, Metallurgie. Leipz. 1851. S. 271.

[5]) Luckow, l. c.

[6]) Weyl, Pogg. Ann. Bd. CXIV, S. 507. 1861*; Dingl. Journ. Bd. CLXIII, S. 120. 1862*; vgl. auch Rinmann, Zeitschr. analyt. Chem. Bd. III, S. 336. 1864*.

Chlor ab, von dem ein kleiner Theil sich mit dem Platin der Elektrode zu Chlorplatin verbindet; an der negativen Elektrode erscheint in gleicher Zeit 1 Aeq. metallisches Zink.

Eine Lösung von Chlorblei verhält sich ebenso.

Eine Lösung von Bromjod [1]) in Wasser, welche mit Stärke versetzt ist, färbt sich an der positiven Elektrode orange, an der negativen blau, so dass hierbei das Bromjod in seinen elektropositiven Bestandtheil, Jod, und elektronegativen, Brom, zerfällt.

Chlorwasserstoffsäure entwickelt zwischen Platinelektroden an der negativen Elektrode 1 Aeq. Wasserstoff, an der positiven 1 Aeq. Chlor, nachdem sich die Lösung mit den in ihr auflösbaren Mengen Gas gesättigt hat. — Ist die Lösung stark verdünnt, so treten secundäre Erscheinungen zu diesem einfachen Vorgange hinzu. Es entwickelt sich neben dem Chlor an der positiven Elektrode auch Sauerstoff, welcher durch die chemische Einwirkung des Chlors im Entstehungsmoment auf das Lösungswasser gebildet sein kann. Die Gesammtmenge des Sauerstoffs und Chlors zusammen entspricht einem Aequivalent. Nach Bunsen [2]) treten diese secundären Processe ein, wenn der Salzsäuregehalt im Wasser weniger als 23 Proc. beträgt. Jedoch hängt dies auch von der Stromesdichtigkeit ab.

Jodwasserstoffsäure und Cyanwasserstoffsäure [3]) verhalten sich ebenso.

Aus einer wässerigen Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, $Cu + (SO_3 + O)$, scheidet sich bei der Elektrolyse zwischen Platinelektroden an der positiven Elektrode 1 Aeq. Schwefelsäure und 1 Aeq. Sauerstoff, an der negativen 1 Aeq. Kupfer aus. Dieses galvanisch ausgeschiedene Kupfer überzieht, wenn es durch einen Strom von geringer Dichtigkeit abgeschieden wird, die Platinelektrode mit einer dichten Schicht, welche sich genau in alle Unebenheiten der Elektrode einlegt. Mit gehöriger Vorsicht lässt sich der Ueberzug von der Elektrode trennen und liefert dann einen getreuen Abdruck ihrer Oberfläche. Statt des Platins kann man beliebige andere Körper, deren Oberfläche den Strom leitet, als negative Elektrode verwenden, so z. B. Abgüsse verschiedener Gegenstände in leichtflüssigem Metallgemisch, in Gyps, der mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd getränkt und dann in Phosphorwasserstoffgas gehalten wird, wobei er sich mit gutleitendem Phosphorsilber bedeckt, oder in Stearin oder erweichter Guttapercha, welche man nachher mit einem leitenden Ueberzug von feingepulvertem Graphit versieht.

Auf allen diesen Körpern kann man so das Kupfer niederschlagen und sie in Kupfer abformen. Das Nähere über das hierbei zu beobachtende Verfahren gehört in das technische Capitel der Galvanoplastik.

---

[1]) De la Rive, Ann. de Chim. et de Phys. T. XXXV, p. 163. 1827*; Pogg. Ann. Bd. X, S. 311*. — [2]) Bunsen, Pogg. Ann. Bd. C, S. 64. 1854*. — [3]) Faraday, Exp. Res. Ser. VII, §. 767 u. 771. 1834*.

Wie genau hierbei das Kupfer die Formen wiedergiebt, erkennt man daraus, dass man bei Anwendung eines auf einer Silberplatte gebildeten Daguerreotypbildes, dessen Hinterseite man mit einem isolirenden Lack überzieht, als negative Elektrode, eine treue Copie desselben in Kupfer erhält. Nur muss man eine Lösung von reinem schwefelsaurem Kupferoxyd in destillirtem Wasser und Ströme von recht geringer Dichtigkeit anwenden.

Bei Strömen von grösserer Dichtigkeit scheidet sich das Kupfer in krystallinischen, körnigen und knolligen Massen an der negativen Elektrode ab.

Bei langer Fortsetzung der Elektrolyse und namentlich bei sehr verdünnten Kupferlösungen wird neben dem Kupfersalz auch Wasser zersetzt, und es erscheint an der negativen Elektrode ein schwarzbrauner Niederschlag von Kupferhydrür, der beim Unterbrechen des Stromes Wasserstoff entweichen lässt. (Vgl. hierüber auch §. 382 u. flgde.)

Ganz wie bei der Lösung des schwefelsauren Kupferoxyds scheidet sich aus der Lösung des salpetersauren Kupferoxyds einerseits 1 Aeq. Kupfer, andererseits 1 Aeq. Salpetersäure und 1 Aeq. Sauerstoff ab.

Die Lösungen von schwefelsaurem und salpetersaurem Zinkoxyd und Cadmiumoxyd geben entsprechend an der negativen Elektrode 1 Aeq. pulverförmiges metallisches Zink oder Cadmium, bei schwächeren Strömen auch fester an einander haftende Massen derselben Metalle, an der positiven 1 Aeq. Säure und 1 Aeq. Sauerstoff.

334 Schon bei diesen einfachen elektrolytischen Vorgängen treten indess oft secundäre Erscheinungen auf, indem z. B. die an der positiven Elektrode abgeschiedenen Stoffe chemisch auf dieselbe einwirken.

Wendet man bei der Elektrolyse der Kupfersalze eine positive Elektrode von Kupfer an, so verbindet sich das daselbst ausgeschiedene Aequivalent SO_4 sogleich mit derselben zu schwefelsaurem Kupferoxyd, während an der positiven Elektrode 1 Aeq. Kupfer niedergeschlagen wird.

Nur wenn die Dichtigkeit des Stromes sehr bedeutend ist, also die positive Elektrode klein, die Stromintensität gross ist, vermag die an derselben erscheinende Schwefelsäure und Sauerstoff nicht in der Zeit ihres Erscheinens sich vollständig mit Kupfer zu sättigen. Dann ist die an der positiven Elektrode gelöste Kupfermenge kleiner, als die an der negativen Elektrode niedergeschlagene [1]), und die Lösung wird an ersterer sauer.

Giebt man bei der Zersetzung von Lösungen von schwefelsaurem Kupferoxyd der negativen Elektrode eine sehr grosse Oberfläche, so findet auf derselben ein geringerer Absatz von Kupfer statt, als auf einer kleinen Elektrode [2]). Die Ursache liegt in einer Auflösung von Kupfer in

---

[1]) Magnus, Pogg. Ann. Bd. CII. S. 48. 1857*. — [2]) Jacobi, Bullet. de St. Petersbourg. T. IX. p. 333. 1855*.

er Lösung unter Bildung von Oxydulsalz, wenn das Kupfer in geringer ichtigkeit an der Elektrode erscheint. Bei vollkommen neutralen Löungen, die z. B. längere Zeit mit Kupferoxyd digerirt und so concenrirt sind, dass sich während der Elektrolyse keine freie Säure bildet, eigt sich nach Dupré[1]) diese Anomalie nicht. — In ähnlicher Weise ist auch Lösung von Kupfervitriol langsam schon bei gewöhnlicher 'emperatur geringe Kupfermengen auf. Es ist daher durchaus kein irund vorhanden, diese Erscheinung von einer besonderen, metallischen eitung des Stromes durch die Lösung abzuleiten. — Um den hieraus ntstehenden Fehlerquellen bei der Messung der Stromintensität mit lülfe eines Kupfervitriolvoltameters zu entgehen, schlägt Jacobi vor, ls Maass der Stromintensität die an der positiven Elektrode gelöste Kupfermenge zu verwenden. Da indess auch an dieser secundär Kupfer ufgelöst werden könnte, ist es nach Perrot[2]) zweckmässiger, in dem 'oltameter zwei gleich grosse Kupferplatten als positive und negative Elektrode zu verwenden, und als Maass der Intensität das Mittel aus dem Gewichtsverlust der ersteren und dem Gewinn der letzteren zu nehmen. ndess dürften auch hier in Folge der molecularen Verschiedenheiten wischen dem an der negativen Elektrode elektrolytisch abgeschiedenen Kupfer und dem Kupfer der positiven Elektrode kleine Fehler unvereidlich sein. Bei Anwendung des Silbervoltameters dürften dieselben mgangen werden.

Ebenso wie eine positive Kupferelektrode in Kupfervitriollösung verält sich eine positive Elektrode von Blei in Bleilösungen, von Antimon n Antimonlösungen u. s. f. In einer Lösung von Chlorzink und schwefelaurem Zinkoxyd wird bei Anwendung einer positiven Elektrode von ink nicht ganz die Menge gelöst, welche der an der negativen Elekrode ausgeschiedenen Zinkmenge gleich ist, und die Lösung um die ositive Elektrode wird durch Abscheidung von freier Schwefelsäure uer[3]). Dass dies bei geringer Stromesdichtigkeit auch bei Kupferelekoden in Kupferoxydlösungen eintreten soll, hat der Verfasser nicht eobachtet.

Hat die positive Elektrode die Form eines dünnen Drathes und ucht von oben in eine concentrirte Lösung von Kupfervitriol [oder von leichen Theilen Alaun und Kochsalz oder in verdünnte Salpetersäure ($^1/_{20}$)], spitzt sie sich beim Durchgang des Stromes zu, indem die Stromeschtigkeit an der Spitze am stärksten ist und sie sich dort am schnellen löst. Diese Erscheinung benutzt Cauderay[4]), um ganze Bündel it einander verbundener Stahl- und Messingnadeln zugleich zuzuspitzen.

---

[1]) Dupré, Archives N. S. T. XXXV, p. 99. 1857*. — [2]) Perrot, Compt. rend. XLIX, p. 37. 1859*; Archives N. S. T. V, p. 267*. — [3]) D'Almeida, Décomsition par la Pile. 1856*; Ann. de. Chim. et de Phys. [3] T. LI, p. 257*. — Cauderay, Gazette de Lausanne, 20. Aug. 1864; Dingl. Journ. Bd. CLXXIII, 433. 1864*, Bd. CLXXV, S. 134*, Bd. CLXXVIII, S. 204. 1865*.

335 Auch auf das in der Lösung befindliche Salz wirkt häufig das eine oder andere der abgeschiedenen Ionen ein, so zunächst die abgeschiedenen Metalle.

Bei der Elektrolyse von Kupferchlorid zwischen Platinelektroden scheidet sich an der positiven Elektrode regelrecht 1 Aeq. Chlor ab, an der negativen Elektrode verbindet sich indess das ausgeschiedene eine Aequivalent Kupfer zum Theil mit dem Kupferchlorid zu einem braunrothen Gemenge von Kupferchlorür und Kupfer. Mit der Abnahme der Dichtigkeit des Stromes und Zunahme der Concentration der Lösung nimmt die Menge des gebildeten Chlorürs zu und die des freien Kupfers ab. — Diese Erscheinung beobachtete Jonas [1]), als er ein Gemenge von Kupfervitriol und Kupferchlorid zwischen Kupferelektroden zersetzte.

Essigsaures Kupferoxyd giebt ebenso an der negativen Platinelektrode kein reines Kupfer, sondern dasselbe vereint sich mit dem Kupferoxyd des Salzes zu einem spröden, dichten, braunschwarzen Ueberzuge von Kupfer, gemengt mit Kupferoxyd oder verbunden mit demselben zu Oxydul, dessen Zusammensetzung mit der Stromesdichtigkeit und Concentration der Lösung wechselt.

So besteht er bei einem Gehalt der Lösung an Salz von:

3,83 Proc.	aus 3,17 Gewthln.	Kupfer	+ 1	Gewthl. Kupferoxyd
2,85 „	„	„	+ 0,98	„
1,92 „	„	„	+ 0,61	„
0,96 „	„	„	+ 0,46	„

während aus einer gleichzeitig in den Stromkreis eingeschalteten Lösung von Kupfervitriol 3,17 Theile Kupfer abgeschieden werden [2]).

In allen Fällen entspricht also der Gehalt des Niederschlages an Kupfer genau der durch das elektrolytische Gesetz geforderten Menge, und die hinzukommenden Mengen Kupferoxyd sind demselben nur durch eine secundäre, von der Elektrolyse selbst unabhängige Reaction beigemengt.

Eine Lösung von arsensaurem Kali setzt in ähnlicher Art durch die reducirende Wirkung des an der negativen Elektrode abgeschiedenen Kaliums auf das Salz an derselben metallisches Arsen ab.

Eine Lösung von molybdänsaurem Ammoniak giebt durch die reducirende Wirkung des an der negativen Elektrode abgeschiedenen Wasserstoffs ebenso metallisches Molybdän [3]).

336 Der an der positiven Elektrode frei werdende Sauerstoff wirkt ebenfalls oft auf das gelöste Salz oxydirend, da er im activen Zustand als Ozon auftritt. Einige Beispiele hierzu geben folgende Elektrolysen:

---

[1]) Jonas, Pogg. Ann. Bd. LVIII, S. 210. 1843*. — [2]) Wiedemann, Pogg. Ann. Bd. XCIX, S. 193. 1856*. — [3]) Gahn, Gilb. Ann. Bd. XIV, S. 235. 1803*.

Lösungen von essigsaurem und salpetersaurem Bleioxyd etzen regelrecht an der negativen Elektrode 1 Aeq. Blei ab, welches sich n dünnen Blättern zu baumförmigen Krystallgruppen, dem sogenannten Saturnsbaum, an einander legt, die sich allmählich bis zum positiven Pol ausbreiten.

Selbst wenn man die Flüssigkeit zwischen den Elektroden durch ine Blase in zwei Abtheilungen getheilt hat, geht die Vegetation des Bleies hindurch [1]).

Die an der negativen Elektrode abgeschiedenen Bleiblättchen färben sich zuweilen nach mehrstündigem Hindurchleiten des Stromes kupferroth, sowohl in heissen wie in kalten, in sauren wie in neutralen Lösungen, bei starken und schwachen Strömen, ohne dass jedoch die ganze abgeschiedene Bleimasse roth würde. Die genaueren Bedingungen der Erscheinung sind noch nicht festzustellen. Auch beim Waschen mit Wasser und Alkohol und beim Trocknen an der Luft bewahren die Bleiblätter ihre Kupferfarbe und ihren Glanz. In luftfreiem Wasserstoffgas bleiben sie bis über 200° unverändert. In Eisenchloridlösung werden sie bleigrau. Die Blätter sind vielleicht eine allotrope Modification des Bleies, vielleicht auch ein Wasserstoffblei [2]).

Der an der positiven Elektrode auftretende Sauerstoff verbindet sich dagegen mit dem Bleioxyd der Lösung zu Bleisuperoxyd, welches sich in schwarzen, glänzenden Blättchen absondert.

Bei Strömen von geringer Dichtigkeit ist die Menge des Superoxydes der des Bleies am negativen Pol völlig äquivalent; bei Strömen von grösserer Dichtigkeit ist sie kleiner und es entweicht dafür Sauerstoff. Die Angabe Matteucci's [3]), dass die Menge des Bleisuperoxydes ich zu der des Bleies wie 5 : 3 verhalten soll, hat sich bei meinen Versuchen nicht bewährt.

Eine Lösung von Bleioxyd in Kali, in welcher das Bleioxyd die Rolle der Säure spielen würde, und die deshalb an der negativen Elektrode 1 Aeq. Kalium (welches secundär 1 Aeq. Blei reducirt), an der positiven 1 Aeq. Bleioxyd und 1 Aeq. Sauerstoff abscheiden würde, setzt n der letzteren einen gelben Absatz ab.

Becquerel [4]) erhielt denselben, als er eine durch eine poröse Wand geschlossene Röhre, welche die Lösung enthielt, in ein Gefäss voll Salpetersäure senkte, und letztere mit jener Lösung durch einen Platindrath verband. Becquerel hielt den gelben Niederschlag für eine Verbindung von 1 Aeq. Bleisuperoxyd mit 1 Aeq. Wasser $= PbO_2, HO$.

Als Beetz [5]) indess eine Bleioxydkalilösung zwischen Platinelektroden zersetzte, so schied sich auf der positiven Elektrode eine dünne Schicht Bleisuperoxyd ab. Bei stärkeren Strömen enthielt er ein pulve-

---

[1]) Bischoff u. Witting, Gilb. Ann. Bd. LXXIV, S. 424. 1822*. — [2]) Wöhler, Ann. d. Chem. u. Pharm. Supplementb. II, S. 135. 1862*. — [3]) Matteucci, Ann. de Chim. et de Phys. T. LXXI, p. 108. 1839*. — [4]) Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. [3] T. VIII, p. 405. 1843*. — [5]) Beetz, Pogg. Ann. Bd. LXI, S. 209. 1844*.

riges Gemenge von Bleioxydhydrat und Bleisuperoxyd, welches locker an der Elektrode schwimmt. Entfernte er von Zeit zu Zeit das an der Elektrode abgelagerte Superoxyd durch Abschaben, so war der Niederschlag fast reines Bleioxydhydrat.

Lösungen von Nickel und Kobaltsalzen setzen nach Fischer[1]) nur bei grosser Stromdichtigkeit Superoxyde an der positiven Elektrode ab.

Lösungen von Manganoxydulsalzen setzen ebenfalls an der positiven Elektrode Mangansuperoxyd ab.

Lösungen von salpetersaurem Wismuthoxyd geben entsprechend Wismuthsuperoxyd. Wendet man[2]) in einer Lösung von 1 Theil Kali in 4 bis 6 Theilen Wasser als negative Elektrode eine Wismuthplatte an, als positive eine ihr gegenüberstehende Platinplatte, so bildet, bei Anwendung einer Säule von zwei Grove'schen Elementen, das auf der Wismuthplatte gebildete Superoxyd einen feinen Ueberzug, der mit wachsender Dicke die schönsten Farben der Newton'schen Reihe: Gelb, Roth, Violett, Blau, Grün annimmt. Bei weiterem Wachsen der Dicke wird die Platte wieder farblos, und die zweite Farbenreihe ist nicht so glänzend. Spült man die gefärbte Platte mit Wasser ab und trocknet sie an der Luft, so bewahrt sie ihre Farbe. — Die Platte muss hierzu polirt und arsenfrei sein.

Auch durch Blei- und Mangansuperoxyd[3]) kann man solche Färbungen erzeugen. Hier ist indess erst die zweite auftretende Farbenreihe schön. Das Nähere gehört in das technische Capitel der Metallochromie.

Die Zusammensetzung dieser Superoxyde ist von Wernicke[4]) genauer ermittelt worden.

Durch schwache Ströme von zwei Daniell'schen Elementen wird aus einer Lösung von weinsaurem Bleioxyd-Natron mit möglichst wenig überschüssigem Natron Bleisuperoxydhydrat (PbO_2HO) in blauschwarzen Schichten vom specif. Gewicht 9,045 gebildet; aus salpetersaurem Bleioxyd ($^1/_8$) bildet sich ein Superoxyd mit wenigem Wasser. Lösungen von essigsaurem ($^1/_{24}$) und salpetersaurem Manganoxydul ($^1/_{10}$) geben bei gleicher Behandlung Mangansuperoxydhydrat, MnO_2HO[5]) von specif. Gew. 2,564 bis 2,596; Lösungen von basisch-salpetersaurem Wismuthoxyd (50 Thle.) in weinsaurem Natrom (60 Thle.) und Natronlauge (40 Thle. Natron in 500 Wasser) geben zuletzt schwarze Schichten von Wismuthsuperoxydhydrat, BiO_2, HO vom specif. Gew. 5,571; Lösungen von weinsaurem Kobaltoxydul-Kali (durch Kochen von Kobaltoxydul mit Weinstein unter Zusatz von Natronlauge bis zur Lösung erhalten — zur Bereitung von 500$^{cub.cent.}$ der zu elektrolysirenden Flüssigkeit verwendet man 40 Grm. salpetersaures Kobaltoxydul) geben schwarzes Kobaltoxyd

[1]) Fischer, Kastn. Archiv Bd. XVI, S. 219. 1829*. — [2]) Poggendorff, Pogg. Ann. Bd. LXXIV, S. 586. 1843*. — [3]) Böttger, Pogg. Ann. Bd. L, S. 45. 1840*. — [4]) Wernicke, Pogg. Ann. Bd. CXLI, S. 109. 1870*. — [5]) Auch Luckow, Dingl. Journ. Bd. CLXXVIII, S. 47. 1865*.

ydrat Co_2O_3, 2 HO vom specif. Gewicht 2,483; das analoge Nickelsalz iebt Nickeloxydhydrat Ni_2O_3, $2\,H_2O$ vom specif. Gewicht 2,744.

Bei dichteren Strömen enthalten die Niederschläge weniger Sauer-toff; bei allzu dichten Strömen entweicht der Sauerstoff ohne Bildung er Superoxyde, vielleicht in Folge der Bildung von Wasserstoffsuper-xyd, welches sich bekanntlich mit den Superoxyden zersetzt.

336a Eine Lösung von schwefelsaurem und salpetersaurem Silber-xyd scheidet an einer positiven Platinelektrode schwarzes Silbersuper-yd ab, wobei indess gewöhnlich eine gewisse Menge Sauerstoff ent-eicht, wenn auch die Dichtigkeit des Stromes sehr klein genommen ird. Die Bildung desselben (ebenso wie die des Bleisuperoxyds) ist erst von Ritter[1]) beobachtet worden, indem er einen Silberstab mit nem Stück Braunstein zusammen in Wasser eintauchte und beide ausser-lb berührte. Der aus dem Wasser am Silber abgeschiedene Sauerstoff zeugte auf demselben einen schwärzlichen „Kalk". — Das Superoxyd lt mit grosser Kraft geringe Mengen des Salzes, aus dem es dargestellt , fest, welche auch durch anhaltendes Waschen mit Wasser nicht von m getrennt werden können.

Aus sehr concentrirten neutralen Lösungen soll man das an der gativen Elektrode ausgeschiedene metallische Silber bei Anwendung ıer positiven Elektrode von Silber in cohärenter Gestalt erhalten können[2]). ist stets erscheint es in feinen dendritischen Krystallen, welche dem eibaum ähnliche Verzweigungen, den sogenannten Dianenbaum, bilden. Hierbei zeigen sich zuweilen sehr eigenthümliche Erscheinungen.

Ist die Dichtigkeit des Stromes bei der Elektrolyse von Silbersalzen, petersaurem oder schwefelsaurem Silberoxyd, oder Chlorsilberlösung in nmoniak, oder von ungelöstem Chlorsilber, welches mit schwefelsaurem asser übergossen ist, sehr gross, also die Elektrode klein, und ist die sung sehr verdünnt[3]), so scheidet sich zugleich mit dem Silber durch gleichzeitige Zersetzung des Lösungswassers noch Wasserstoff ab. ach Poggendorff am besten bei Anwendung von zwei Grove'schen ementen, einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd mit 1 Proc. Salz-halt und Elektroden von einigen Quadratzoll Oberfläche.) Hierbei er-ıeint nun das Silber in Gestalt eines feinen schwarzen Niederschlages. ffnet man die Kette, ohne die negative Elektrode zu erschüttern oder ht letztere aus der Flüssigkeit, so ändert sich der Niederschlag; er rd grauweiss und krystallinisch, indess ohne jede bemerkbare Gas-twickelung. Diese Umwandlung geht auch sogleich vor sich, sobald der ederschlag mit sehr verdünnter Schwefelsäure, Salpetersäure oder nmoniak in Berührung kommt[4]).

[1]) Ritter, Gilb. Ann. Bd. II, S. 82. 1799*. — [2]) Becquerel und E. Becquerel, mpt. rend. T. LV, p. 18. 1862*. — [3]) Ritter, Gehlen's Neues Journ. Bd. III, S. 561. 04*. — [4]) Ritter, l. c. siehe auch Priestley, Nichols. J. Vol. I, p. 198. 1802. b. Ann. Bd. XII, S. 471*; Brugnatelli, Journ. de Phys. T. LXII, p. 208. Gilb. n. Bd. XXIII, S. 204. 1806*; Ruhland, Schwgg. Journ. Bd. XV, S. 413*.

Man hat früher geglaubt, dieser Niederschlag sei ein Hydrür des Silbers. Diese Ansicht ist durch Poggendorff[1]) widerlegt worden, indem er als negative Elektrode Quecksilber anwandte. Sobald der Niederschlag entstand, löste er sich in dem Quecksilber, ohne dass dabei eine Gasentwickelung stattfand. — Er ist demnach eine eigene Modification des Silbers.

Wendet man eine kleine positive und eine grosse negative Elektrode[2]) an, welche sich gerade gegenüber stehen, so ist der Strom in der Mitte der negativen Elektrode, der positiven Elektrode gegenüber, am dichtesten. Dort scheidet sich der schwarze Niederschlag ab, während sich ringsumher das Silber in der gewöhnlichen Form von weissen Krystallnadeln ausscheidet.

Man kann das schwarze Silber auch erhalten, wenn man nur einen Zink- oder Zinnstab in sehr verdünnte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd (1 Gewichtstheil Salz in 12 Gewichtstheilen Wasser) in einem Uhrglase eintaucht[3]). Es scheidet sich Silber auf dem Stabe ab und bildet mit ihm eine Kette, deren Strom die Lösung zersetzt, wodurch stets neues Silber in der schwarzen Modification auf demselben niedergeschlagen wird. Es bildet sich um den Zinkstab ein grauer Bart, aus dem weisse Aeste radienförmig auf der Oberfläche der Flüssigkeit gleichsam hinausstrahlen.

337 In noch anderen Fällen wirkt das an der negativen Elektrode abgeschiedene Metall auf das Lösungsmittel, Wasser, ein.

Eine Lösung von Jodkalium giebt an der positiven Elektrode Jod. Setzt man der Lösung daselbst ein wenig Stärkekleister hinzu, so entsteht an derselben eine tiefblaue Färbung. An der negativen Elektrode sollte sich eine dem Jod äquivalente Menge Kalium ausscheiden; doch diese zersetzt das Wasser, und statt eines Aequivalentes Kalium entweicht 1 Aeq. Wasserstoff, während sich 1 Aeq. Kali in der Flüssigkeit löst. Dies kann durch die Bläuung von rother Lackmustinctur, welche man zu der Flüssigkeit an der negativen Elektrode zugesetzt hat, erkannt werden.

Ebenso verhalten sich die Chlor-, Brom-, Jodverbindungen des Kaliums und Natriums.

Bei der Elektrolyse einer auf etwa 30° erwärmten Lösung von Salmiak scheidet sich gleichfalls am negativen Pol 1 Aeq. Wasserstoff und 1 Aeq. Ammoniak ab, am positiven Pol 1 Aeq. Chlor, welches indess beim Freiwerden auf den Salmiak einwirkt, und zuerst Stickstoff, nachher Chlorstickstoff bildet, der in Tröpfchen an die Oberfläche der Flüssigkeit steigt. Nimmt man die Elektrolyse in einer Schale von Porzellan vor, und bedeckt die Oberfläche der Lösung mit einer Schicht von Terpentinöl.

---

[1]) Poggendorff, Pogg. Ann. Bd. LXXV, S. 337. 1848*. — [2]) Kastner, Kastner's Archiv Bd. VI, S. 446. 1825*. — [3]) Fechner, Pogg. Ann. Bd. XLVII, S. 2. 1839*.

explodiren die Tröpfchen von Chlorstickstoff, sobald sie an letztere langen [1].

Die Haloidsalze der Erden geben analoge Resultate. — Bei einer Lö- ing von **Chlormagnesium** scheidet sich z. B. die Magnesia am nega- ven Pol pulverförmig aus, bei den Lösungen von **Baryt-**, **Kalk-** und **trontiansalzen** entstehen daselbst ebenfalls weisse Niederschläge, wenn ie Lösungen nicht zu verdünnt sind.

Auch die **Sauerstoffsalze der Alkalien und Erden** verhalten ich ähnlich, wenn nicht noch weitere secundäre Erscheinungen hinzu- reten.

Elektrolysirt man z. B. eine mit einem Auszug von rothem Kohl ersetzte Lösung von **schwefelsaurem Natron** oder **Kali** in einem Jförmigen Rohr zwischen Platinelektroden, so entweicht am positiven Pol 1 Aeq. Sauerstoff, und die Lösung färbt sich durch das gleichzeitig bgeschiedene Aequivalent Schwefelsäure hellroth. An der negativen lektrode entweicht 1 Aeq. Wasserstoff, und die Lösung wird durch das igleich auftretende 1 Aeq. des Alkalis grün.

Schüttelt man nach Beendigung der Elektrolyse die Lösung, so dass e Flüssigkeiten an beiden Elektroden sich mischen, so nimmt die Lö- ng wieder ihre ursprüngliche Farbe an, ein Beweis, dass die an beiden lektroden ausgeschiedenen Quantitäten Säure und Alkali äquivalent sind. ies zeigt auch die von **Daniell** [2]) ausgeführte Analyse der Lösungen an iden Elektroden.

Lösung von **kieselsaurem Kali**, in einem durch ein poröses Dia- ragma getheilten Gefässe elektrolysirt, setzt an der positiven Elektrode asartige und opalisirende Kieselsäure ab, welche getrocknet Glas ritzt d in kleine Stücke zerfällt. Sie enthält 13,02 Proc. Wasser, während ı Hydrat SiO_3, HO 16,2 Proc. Wasser enthält.

Dieselbe Lösung, mit einer positiven Elektrode von Aluminium zer- zt, giebt an derselben einen glasigen Absatz, der beim Trocknen zer- lt und selbst Quarz ritzt. Er enthält 69,7 Proc. Thonerde, 12,3 Proc. eselsäure, 18 Proc. Wasser, und ist vielleicht ein Gemenge von Kiesel- ırehydrat und Thonerdehydrat (Al_2O_3, HO) [3]).

In all diesen Fällen kann man indess die Einwirkung des an der gativen Elektrode ausgeschiedenen Metalls auf das Wasser zum Theil rhindern, wenn man Ströme von grosser Dichtigkeit anwendet, so dass h die Metalle in kurzer Zeit in möglichst grosser Menge an einer kleinen elle ausscheiden und dem Wasser verhältnissmässig wenig Berührungs- nkte bieten. 338

[1]) Kolbe, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIV, S. 237. 1847*. — [2]) Daniell, il. Trans. 1839. T. I, p. 97*; Pogg. Ann. Ergänz. Bd. I, S. 565*. — [3]) Becquerel, npt. rend. T. LIII, p. 1196. 1861*.

So gelang die Darstellung der Metalle d
Erden erst bei Anwendung sehr starker Säulen
Davy [1]) ausgeführt worden ist.

Man schmilzt in einem mit dem positi
Säule verbundenen Platinlöffel oder Platin
taucht in dasselbe einen mit dem negative
An demselben erscheinen dann die Meta
verbrennen. — Davy bediente sich h
paaren von 6 Zoll im Quadrat Ober
welches $^1/_{40}$ Salzsäure enthielt.

Bei anderen Versuchen, bei
wurde, wurde ein Stück an d
negative Elektrode einer Säul
gelegt, und das Stück Kali
Platinblech erscheinenden
konnten aber auch zum
man in gleicher Weise

Am besten gelin ... durch die
von Seebeck [3]) ang ... ssen darstellen:
Natronhydrat ein ... en kleinen Kohlentieg
Quecksilber. Ma ... gel wird durch ein Wasserb
... orwasserstoffsäure gefüllt; in d
... em Thon, und dieser wird mit einer
... s betreffenden Chlormetalles gefüllt, in
negativen Pol der Säule verbundenen sch
... t. Die Dichtigkeit des Stromes an dem letzte
... weshalb das daselbst abgeschiedene Metall in der
verhältnissmässig nur wenig mit der Lösung in
amalg... Wird der Strom schwächer oder nimmt man die Lösu
(Fig... rirt, so erhält man wegen der Verminderung der in der
for... schiedenen Menge des Metalls und der dadurch bewirkte
...ührung desselben mit der Lösung mehr Oxyd als Metall.
...htigkeit des Stromes an den Rändern des Platinblechs an
... so erscheinen hier vorzüglich die reducirten Metalle.

Chromchloridhaltige Lösung von Chromchlorü
in diesem Apparat bei Strömen von geringer Dichtigkeit an
...tiven Elektrode Wasserstoff, bei stärkeren Chromoxyd, Chromo
endlich bei noch stärkeren Chrom in spröden, mehr als 50
millimeter grossen, zusammenhängenden, an der Seite des Pl
blanken Blättchen ab.

Manganchlorür kann in ähnlicher Weise grosse B
Mangan geben.

---

1) Becquerel u. E. Becquerel, Compt. rend. T. LV, p. 18. 1862*. A
Compt. rend. T. LXX, p. 181. 1870*. — 2) Berzelius u. Pontin, Gilb. Ann.
S. 247. 1810*; Davy, l. c. — 3) Bunsen, Pogg. Ann. Bd. XCI, S. 619.

s Platinbleches einen amalgamirten Platindrath
die Metalle Barium und Calcium, mit wenig
n verbunden, aus den siedend heissen, mit Salz-
n von Chlorbarium und Chlorcalcium
schwieriger, weil es sich schnell oxydirt.
nach seiner Bildung immer wieder von
werden dann durch Abdestilliren des
serstoff rein erhalten. (Die absolute
des Mangans und Chroms etwa
sein. Siehe das letzte Capitel

mische Wirkungen 341
Vasser auf.
em Kali und Natron
negativen Elektrode durch Ein-
auf das Salz eine Reduction der Sal-
ure und sogar zu Stickstoff. Zugleich wird
Metall zersetzt, und Wasserstoff entweicht, der
em Stickstoff zu Ammoniak verbindet [1]).
r Baryt, Strontian und Kalk entwickeln
in concentrirten Lösungen, an der negativen Elek-
sserstoff und dafür bilden sich reichliche Mengen
Salz, die man bei Zusatz von Jodkaliumkleister
Bläuung erkennen kann.
omsaures Kali [2]) giebt dagegen an der nega-
lbe Menge Wasserstoff, wie ein zugleich in den
es Voltameter. Das aus demselben ausgeschiedene
nicht reducirend auf das Salz, ebenso wenig wie
las Kalium aus dem Lösungswasser ausgeschiedene

geben zugleich an beiden Polen secundäre 342

ali giebt zwischen Platinelektroden an der ne-
ali, Chlorkalium, und bei verdünnten Lösungen
ositiven durch die oxydirende Wirkung des Sauer-
Kali, während gleichzeitig Chlor entweicht [3]). Bei
n soll nach Bouis [4]) hierbei nur unterchlorichtsaures

ares Kali giebt analog an der negativen Elektrode
nd 1 Aeq. Natron, an der positiven keinen Sauer-

[2]) Buff, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CI, S. 1. 1857*. —
u. Pharm. Bd. LXIX, S. 257 u. 294*. — [4]) Bouis, Compt.
849*.

von Quecksilber mit Stickstoff, welche durch überschüssigen Wasserstoff schaumig aufgetrieben ist.

Aus ammoniakalischer oder alkalischer Lösung von Chlorkobalt erhält man durch schwache Ströme weissglänzendes metallisches Kobalt. Man muss hierbei durch Zusatz von Ammoniak oder Anwendung einer positiven Elektrode von Kobalt die Lösung neutral erhalten.

Ebenso erhält man aus ammoniakalischer Nickellösung Nickelmetall von glänzend weissgrauer, schwach gelblicher Farbe. Man kann so diese Metalle in Form von Medaillen u. s. f. erhalten. Da eine Analyse nicht angestellt ist, so könnten auch diese Niederschläge Stickstoff enthalten [1]). Ueber die analoge Elektrolyse der Eisensalze s. §. 346.

340 Schälchen, geformt aus befeuchteter Magnesia, Baryt, Strontian, Kalk und mit Quecksilber gefüllt, geben bei gleicher Behandlung wie die Stücke von Kali und Natronhydrat die Amalgame der entsprechenden Metalle [2]).

Letztere Metalle, sowie Chrom, Mangan u. s. f. kann man nach Bunsen [3]) bequemer und in grösserer Menge durch die Elektrolyse aus den Lösungen ihrer Salze folgendermaassen darstellen: Man verbindet mit dem positiven Pol der Säule einen kleinen Kohlentiegel, der in einem Porzellantiegel steht. Der Tiegel wird durch ein Wasserbad erhitzt. Der Kohlentiegel wird mit Chlorwasserstoffsäure gefüllt; in demselben steht ein Cylinder von porösem Thon, und dieser wird mit einer recht concentrirten Lösung des betreffenden Chlormetalles gefüllt, in welche man einen mit dem negativen Pol der Säule verbundenen schmalen Platinstreifen senkt. Die Dichtigkeit des Stromes an dem letzteren ist hier sehr gross, weshalb das daselbst abgeschiedene Metall in der Zeit seiner Bildung verhältnissmässig nur wenig mit der Lösung in Berührung kommt. Wird der Strom schwächer oder nimmt man die Lösung weniger concentrirt, so erhält man wegen der Verminderung der in der Zeiteinheit ausgeschiedenen Menge des Metalls und der dadurch bewirkten längeren Berührung desselben mit der Lösung mehr Oxyd als Metall. — Da die Dichtigkeit des Stromes an den Rändern des Platinblechs am grössten ist, so erscheinen hier vorzüglich die reducirten Metalle.

Chromchloridhaltige Lösung von Chromchlorür scheidet in diesem Apparat bei Strömen von geringer Dichtigkeit an der negativen Elektrode Wasserstoff, bei stärkeren Chromoxyd, Chromoxydul und endlich bei noch stärkeren Chrom in spröden, mehr als 50 Quadratmillimeter grossen, zusammenhängenden, an der Seite des Platinblechs blanken Blättchen ab.

Manganchlorür kann in ähnlicher Weise grosse Blätter von Mangan geben.

---

[1]) Becquerel u. E. Becquerel, Compt. rend. T. LV, p. 18. 1862*. Auch Gaiffe, Compt. rend. T. LXX, p. 181. 1870*. — [2]) Berzelius u. Pontin, Gilb. Ann. Bd. XXXVI. S. 247. 1810*; Davy, l. c. — [3]) Bunsen, Pogg. Ann. Bd. XCI, S. 619. 1854*.

Wendet man statt des Platinbleches einen amalgamirten Platindrath an, so kann man sogar die Metalle Barium und Calcium, mit wenig Quecksilber zu Amalgamen verbunden, aus den siedend heissen, mit Salzsäure angesäuerten Lösungen von Chlorbarium und Chlorcalcium erhalten. Calcium erhält man schwieriger, weil es sich schnell oxydirt. Man streicht es deshalb schnell nach seiner Bildung immer wieder von dem Platindrath ab. Die Metalle werden dann durch Abdestilliren des Quecksilbers in einem Strom von Wasserstoff rein erhalten. (Die absolute Stromdichte muss bei der Abscheidung des Mangans und Chroms etwa 0,067, bei der des Bariums nahe gleich 1 sein. Siehe das letzte Capitel des Werkes.)

341 Zuweilen treten gleichzeitig chemische Wirkungen der Ionen auf das gelöste Salz und das Wasser auf.

Bei der Elektrolyse von salpetersaurem Kali und Natron zwischen Platinelektroden erfolgt an der negativen Elektrode durch Einwirkung des reducirten Metalles auf das Salz eine Reduction der Salpetersäure zu Untersalpetersäure und sogar zu Stickstoff. Zugleich wird das Wasser durch das Metall zersetzt, und Wasserstoff entweicht, der sich zum Theil mit jenem Stickstoff zu Ammoniak verbindet [1]).

Salpetersaurer Baryt, Strontian und Kalk entwickeln gleichfalls, namentlich in concentrirten Lösungen, an der negativen Elektrode sehr wenig Wasserstoff und dafür bilden sich reichliche Mengen von salpetrichtsaurem Salz, die man bei Zusatz von Jodkaliumkleister durch die erfolgende Bläuung erkennen kann.

Neutrales chromsaures Kali [2]) giebt dagegen an der negativen Elektrode dieselbe Menge Wasserstoff, wie ein zugleich in den Stromkreis eingefügtes Voltameter. Das aus demselben ausgeschiedene Kalium wirkt also nicht reducirend auf das Salz, ebenso wenig wie der secundär durch das Kalium aus dem Lösungswasser ausgeschiedene Wasserstoff.

342 Andere Salze geben zugleich an beiden Polen secundäre Erscheinungen.

Chlorsaures Kali giebt zwischen Platinelektroden an der negativen Elektrode Kali, Chlorkalium, und bei verdünnten Lösungen Wasserstoff; an der positiven durch die oxydirende Wirkung des Sauerstoffs überchlorsaures Kali, während gleichzeitig Chlor entweicht [3]). Bei niederen Temperaturen soll nach Bouis [4]) hierbei nur unterchlorichtsaures Kali entstehen.

Schweflichtsaures Kali giebt analog an der negativen Elektrode 1 Aeq. Wasserstoff und 1 Aeq. Natron, an der positiven keinen Sauer-

[1]) Daniell, l. c. — [2]) Buff, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CI, S. 1. 1857*. — [3]) Kolbe, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIX, S. 257 u. 294*. — [4]) Bouis, Compt. rend. T. XXIX, p. 403. 1849*.

stoff, sondern dieser oxydirt 1 Aeq. der schweflichten Säure im Salz zu Schwefelsäure.

Saures schweflichtsaures Natron giebt an der negativen Elektrode durch die reducirende Wirkung des Natriums[1]) secundär wasserstoffschweflichtsaures Natron.

Unterschweflichtsaures Natron giebt an der positiven Elektrode ebenfalls keinen Sauerstoff, sondern derselbe oxydirt einen Theil der unterschweflichten Säure zu Schwefelsäure, welche einen anderen Theil derselben in Schwefel und schweflichte Säure zerlegt.

Trithionsaures Kali giebt an der positiven Elektrode analog schwefelsaures Kali[2]).

Arsenichtsaure Salze sollen dagegen an der positiven Elektrode keine Arsensäure geben[3]).

Cyankalium giebt an der negativen Elektrode Paracyan, und zuletzt eine kleine Menge Blausäure; an der positiven cyansaures Kali.

Wird kieselhaltiges Aluminium in Lösungen von Kochsalz, Chlorammonium, Mangan- oder Eisenchlorür, auch von Chloraluminium und Salzsäure als positive Elektrode verwendet, so löst es sich auf, und es entweicht an demselben Wasserstoffgas, welches mit selbstentzündlichem Siliciumwasserstoff gemengt ist.

Jedenfalls ist hier die Entwickelung der beiden Gase eine secundäre; es ist die an der negativen Elektrode entwickelte Wasserstoffmenge viel (etwa 4 mal) grösser als die an der positiven Elektrode entwickelte, auch löst sich an letzterer mehr als die äquivalente Menge Aluminium auf, vermuthlich in Folge der Bildung eines basischen Chloraluminiums, indem ein Theil des Aluminiums gleichzeitig mit der elektrolytischen Bildung des Aluminiumchlorürs Wasser zersetzt unter Bildung von Thonerde und Wasserstoff. Das dem Aluminium beigemengte Silicium bildet dann ebenfalls zum Theil Siliciumwasserstoff; ein anderer Theil desselben fällt neben der gelösten Elektrode zu Boden[4]).

343 Magnesiumdräthe überziehen sich als positive Elektroden in Lösung von schwefelsaurer Magnesia in Folge der secundären Wirkung des elektrolytischen Sauerstoffs mit einem schwarzen Ueberzug, wahrscheinlich von Suboxyd, welcher ebenfalls secundär gleich nach seiner Bildung das Lösungswasser zersetzt, sich zu Magnesia oxydirt und Wasserstoff ausscheidet. Die Menge der so gebildeten Magnesia ist, wie Beetz gezeigt hat, der Menge des Wasserstoffs äquivalent. Die Menge dieses Wasserstoffs lässt sich nach Beetz ermitteln, wenn man durch zwei mit Kautschukplatten bedeckte Korke im Boden eines mit Lösung von schwefelsaurer Magnesia gefüllten Glases zwei Magnesiumdräthe als

---

1) Schützenberger, Compt. rend. T. LXIX, p. 196. 1869*. — 2) Vgl. Gmelin's Chemie 6. Aufl. Bd. I, S. 181. — 3) Daniell und Miller, Phil. Trans. 1844, S. 7*; Pogg. Ann. Bd. LXIV, S. 27*. — 4) Wöhler und Buff, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIII, S. 218. 1857*.

Elektroden hindurchführt und über dieselben Glasglocken stülpt. Bei der schnellen Verzehrung der positiven Elektrode muss dieselbe immer nachgeschoben werden. Der Gewichtsverlust des Magnesiums an der positiven Elektrode ist hierbei äquivalent der Summe des an beiden Elektroden nach völliger Zersetzung des Suboxyds entwickelten Wasserstoffs, während nur der an der negativen Elektrode entwickelte Wasserstoff dem gleichzeitig in einem Kupfervoltameter abgeschiedenen Kupfer äquivalent ist. Die Wasserstoffmenge an der positiven Elektrode ist dabei je nach der Stromstärke verschieden. — Das schwarze Suboxyd erhält man in grösserer Menge bei Anwendung von Kochsalzlösung. Es entsteht schon bei Berührung eines in dieselbe eingesenkten Magnesiumdrathes mit einem Platindrath, wobei sogleich Wasserstoffentwickelung auftritt. — In Salmiaklösung löst sich die durch Oxydation des Suboxyds gebildete Magnesia sogleich auf, so dass in derselben eine positive Elektrode von Magnesium sich direct unter Wasserstoffentwickelung auflöst. — Der mit dem Suboxyd überzogene Magnesiumdrath ist stark elektronegativ gegen einen frischen [1]).

Analog ist die von Wöhler und Buff beobachtete Auflösung einer positiven Elektrode von Aluminium in concentrirter Lösung von Kochsalz unter Wasserstoffentwickelung, wobei sich zuerst die Elektrode schwärzt und sich lösliches basisches Chloraluminium bildet. In verdünnterer Lösung von Kochsalz scheidet sich ein grauer Niederschlag ab. Das Aluminium ist äquivalent $^2/_3$ des gesammten, an beiden Elektroden abgeschiedenen Wasserstoffs. In verdünnter Schwefelsäure und anderen Lösungen überzieht sich der Aluminiumdrath mit einem dunklen, schlechtleitenden Ueberzug von Suboxyd [nicht von Silicium, (Buff), welches gegen Aluminium positiv ist]. Mit einem reinen Aluminiumdrath verbunden ist er dann stark elektronegativ.

344 Besonders wichtig ist auch hier die Bestimmung der Zersetzungsproducte der verschieden hohen Verbindungsstufen eines Radicals mit einem anderen, also der Salze mit gleichem Metallradical, aber verschiedenem Gehalt an Säureradical und der sauren und basischen Salze, wie der verschiedenen Eisensalze und der verschiedenen Phosphorsäure- und Chromsäureverbindungen; endlich der Doppelsalze.

Schon früher sind hierüber mehrfache Untersuchungen von Matteucci und E. Becquerel angestellt worden, welche indess meist von Fehlerquellen und secundären Einwirkungen nicht frei sind.

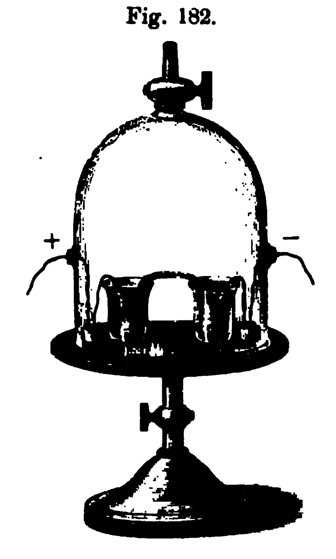
Matteucci [2]) elektrolysirte geschmolzenes Antimonchlorid (dasselbe leitet nach Buff für sich äusserst schlecht, war daher wohl noch etwas

---

[1]) Beetz, Pogg. Ann. Bd. CXXVII, S. 45. 1866*. — [2]) Matteucci, Bibl. univ. T. XXI, p. 157*; vgl. auch ähnliche Beobachtungen desselben T. XX, p. 159; T. XXI, p. 153; T. XXIII, p. 352. 1839*; T. XXVI, p. 380. 1840*. Archives T. I, p. 324. 1846*. Ann. de Chem. et Phys. T. LXXI, p. 90. 1839*.

säurehaltig), in Salzsäure gelöstes Kupferchlorür und in Wasser gelöstes Kupferchlorid, unter gleichzeitiger Einschaltung eines Voltameters in den Stromkreis. Auf 1 Aeq. zersetzten Wassers wurden $^1/_3$ Aeq. Antimon, 2 resp. 1 Aeq. Kupfer an der negativen Elektrode niedergeschlagen.

Fig. 182.



E. Becquerel [1]) senkte eine negative Elektrode von Platin und eine positive Elektrode von dem im untersuchten Salze enthaltenen Metalle in die Salze, welche theils in einem Tiegel geschmolzen, theils in Wasser gelöst waren. Die Lösungen befanden sich in zwei Gläsern, die durch einen Heber verbunden waren. Die Lösungen der Salze, welche sich an der Luft veränderten, wurden unter der Glocke der Luftpumpe (Fig. 182) zersetzt, unter der die Luft ausgepumpt oder durch wirkungslose Gase ersetzt war. Die Zuleitungsdräthe der Säule waren durch seitliche Durchbohrungen der Glocke geleitet und tauchten in Quecksilbernäpfe, in welche auch die von den Elektroden kommenden Dräthe eingesenkt waren.

Auf ein Aequivalent Wasser, welches in einem in den Stromkreis eingeschalteten Voltameter zersetzt wurde, wurde an der negativen Elektrode abgeschieden aus:

Zinnchlorür	($SnCl$)	in Wasser	1 Aeq. Sn
Silberchlorid	($AgCl$)	in Ammoniak	1 Aeq. Ag
Eisenchlorür	($FeCl$)	in Wasser	1 Aeq. Fe
Kupferchlorür. . . .	(Cu_2Cl)	in Salzsäure	2 Aeq. Cu
Antimonchlorid . . .	(Sb_2Cl_3)	„	$^2/_3$ Aeq. Sb nicht ganz
Antimonchlorid . . .		geschmolzen	$^2/_3$ Aeq. Sb
Kupferoxydul	(Cu_2O)	in Ammoniak	2 Aeq. Cu
Kupferoxyd	(CuO)	„	1 Aeq. Cu
Unterschweflichtsaures Kupferoxydul . . .	$Cu_2O + S_2O_2$	in Wasser	2 Aeq. Cu
Salpetersaures Kupferoxyd	$CuO + NO_5$	„	1 Aeq. Cu
Untersalpetersaures Bleioxyd	$2PbO + NO_4 + HO$	„	2 Aeq. Pb
Untersalpetersaures Bleioxyd	$7PbO + 2NO_4 + 3HO$	„	3,5 Aeq. Pb

[1]) E. Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. [3] T. XI, p. 162, 257. 1844*.

An der positiven Elektrode wurden ausgeschieden aus:

Kupferchlorid	$Cu\,Cl_2$	in Wasser	1 Aeq. Cl
Eisenchlorid	$Fe_2\,Cl_3$	"	1 Aeq. Cl
Zinnchlorid	$Sn\,Cl_2$	"	1 Aeq. Cl
Antimonhyperchlorid	$Sb_2\,Cl_5$	in Weinsäure	1 Aeq. Cl

Die Chlormenge bei den letzten vier Versuchen wurde bestimmt, indem als positive Elektrode eine Kupferplatte benutzt wurde. Von dieser löste sich ein dem Chlor äquivalentes Gewicht Kupfer. Der Gewichtsverlust der Platte gestattete somit, die Chlormenge zu berechnen.

Das Resultat beim Antimonchlorid ist ungenau, da ein Theil des abgeschiedenen Metalls sich im geschmolzenen Salz löste, und stimmt mit dem Resultat von Matteucci, nach dem nur $^1/_3$ Aeq. Sb sich abscheiden sollte, nicht überein.

Nach allen diesen Versuchen soll bei der Zersetzung stets auf 1 Aeq. zersetzten Wassers 1 Aeq. des elektronegativen Bestandtheils, Chlor, Sauerstoff, zur positiven Elektrode, und die jeweilen mit jenem einen Aequivalent desselben verbundene Menge des elektropositiven Elementes zur negativen Elektrode wandern.

Hiergegen streitet die Elektrolyse der neutralen und basisch-essigsauren Bleioxydsalze, aus welchen allen je 1 Aeq. Blei abgeschieden wird. Bei den basischen Salzen ist dasselbe mit Bleioxyd gemengt und erscheint deshalb, statt in glänzenden Blättern, in einem grauen Pulver. (Die Versuche von Matteucci (l. c.) sind ungenau.)

Ebenso fand der Verfasser die aus basisch-essigsaurem Kupferoxyd abgeschiedene Kupfermenge stets 1 Aeq. entsprechend, nur war sie, wie beim neutralen essigsauren Kupferoxyd, mit mehr oder weniger Kupferoxyd gemengt.

E. Becquerel glaubte bei diesen Salzen, dass das Wasser zersetzbarer wäre, als die Salze, und so secundär durch den elektrolytisch abgeschiedenen Wasserstoff an der negativen Elektrode das Metall gefällt würde.

Das Resultat, dass aus Wasserstoffsuperoxydlösung sich 2 Aeq. Sauerstoff an der positiven Elektrode abscheiden, ist wohl dadurch bedingt, dass das 1 Aeq. ozonisirter Sauerstoff, welches sich aus dem Lösungswasser erzeugt, zugleich bei der Entstehung 1 Aeq. Wasserstoffsuperoxyd zersetzt. Man hat nicht nöthig, mit Becquerel anzunehmen, dass das Wasserstoffsuperoxyd direct zersetzbar sei und analog dem Schwefelsäurehydrat [H + (SO$_3$ + O)] aus [H + (O + O)] bestehe, wo dann letztere 2O als negatives Ion zum positiven Pol wanderten.

Dass in einzelnen Fällen, z. B. bei der Elektrolyse des in Salzsäure gelösten Zinnchlorids, die Abscheidung von nur $^1/_2$ Aeq. Zinn auf 1 Aeq. Chlor allein durch die secundäre Wirkung des aus der Salzsäure durch

den Strom abgeschiedenen Wasserstoffs bedingt ist, zeigen die demnächst zu erwähnenden Versuche von Hittorf.

345 Daniell und Miller[1]) haben gleichfalls hierüber manche Versuche mit ihrem §. 300 beschriebenen, durch Thonwände in Abtheilungen getheilten Apparate angestellt. Es wurde häufig das Hülfsmittel angewandt, dass z. B. bei der Beobachtung der Abscheidung einer Säure aus einem Salze die Abtheilung an der positiven Elektrode mit Kali oder Natronlauge gefüllt wurde, mit der die Säure sich verband. Die Resultate sind nicht frei von Fehlern in Folge der unvollkommenen Trennung der Flüssigkeit an beiden Elektroden. Von besonderer Wichtigkeit sind die Elektrolysen der verschiedenen Verbindungen der Phosphorsäure mit den Basen.

Dreibasisch-$_c$phosphorsaures Natron ($2 Na + HO + PO_5$) gab, als die Abtheilung mit der positiven Elektrode und die mittlere Abtheilung des Apparates mit Natron ($^1/_{48}$), die an der negativen Elektrode mit Salzlösung gefüllt war, an der positiven Elektrode Sauerstoff und $_c$Phosphorsäure, welche mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag gab. Ebenso verhielt sich das Salz ($3 NaO + PO_5$) und mikrokosmisches Salz ($NaO, NH_4O, HO + PO_5$).

Zweibasisch-$_b$phosphorsaures Natron ($2 NaO + PO_5$) gab an der positiven Elektrode $_b$Phosphorsäure, die mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen Niederschlag erzeugte.

Einbasisch-$_a$phosphorsaures Natron gab ebendaselbst $_a$Phosphorsäure, welche mit salpetersaurem Silberoxyd ein weisses Gerinnsel erzeugte.

Es bleiben also bei der Elektrolyse die verschiedenen Modificationen der Phosphorsäure völlig ungeändert, und man kann dieselben auch hier wie völlig verschiedene Säuren betrachten, die mit der Basis besondere Verbindungen eingehen.

Mikrokosmisches Salz ($NaO . NH_4O HO PO_5$). Alle drei Abtheilungen des Apparates waren mit der Lösung gefüllt, indess nur 1 Aeq. Natron hatte sich an der negativen Elektrode abgeschieden, und kein Ammoniak.

Dreibasisches arsensaures Kali mit Wasser ($KO + 2 HO + AsO_5$), ebenso wie die phosphorsauren Salze elektrolysirt, nur dass statt des Natrons in der Zelle an der positiven Elektrode Kali verwendet wurde, gab daselbst Sauerstoff und Arsensäure, die nach dem Sättigen der Lösung mit Essigsäure durch salpetersaures Silberoxyd roth gefällt wurde. Demnach scheidet sich auch hier die Arsensäure an der positiven Elektrode ab. An der negativen Elektrode erschien kein Arsen und kein Arsenwasserstoff.

---

[1]) Daniell u. Miller, Phil. Trans. 1844. T. I, p. 1*; Pogg. Ann. Bd. LXIV, S. 18*.

Schwefelcyankalium giebt an der positiven Elektrode gelbes lfocyan, von dem die filtrirte Lösung an der Luft noch eine kleine enge absetzt.

Kaliumeisencyanür giebt an der negativen Elektrode Kali und asserstoff, an der positiven durch Abscheidung von Ferrocyan Subsesquirrocyanid. Kann daselbst nach längerer Dauer des Versuches das Kaliumsencyanür kein Ferrocyan mehr aufnehmen, so zersetzt das Ferrocyan s Wasser, und unter Entweichen von Sauerstoff bildet sich Ferrocyanasserstoffsäure, welche auch ein wenig Berlinerblau liefert. Nun bildet ich der Sauerstoff aus dem gelben Salz das Kaliumeisencyanid.

Wurde die Zelle an der positiven Elektrode und die mittlere Zelle it Kalilauge gefüllt, so bildet nach der Elektrolyse die Lösung an der-lben mit Eisenchlorid einen Niederschlag von Berlinerblau. Es ist also errocyan als negatives Ion an der positiven Elektrode abgeschieden, id das Salz zersetzt sich in Ferrocyan und Kalium. — Durch dies Result wird Smee's[1]) Ansicht von der Bildung des rothen Salzes widergt. Er hatte geglaubt, dass zugleich Wasser und Salz zersetzt würde. n der negativen Elektrode entstände aus ersterem Wasserstoff, aus letzrem Kali, an der positiven Elektrode Ferrocyanwasserstoffsäure und uerstoff, die zusammen Wasser und Ferrocyan gäben, welches secunir mit dem gelben Salz rothes Salz bildete.

Kaliumeisencyanid giebt an der negativen Elektrode gelbes ilz, an der positiven 1 Aeq. Sauerstoff und Säure.

Weinsaures Natronammoniak ($NaO.NH_4O.C_8H_4O_{10}$) gab ebenfalls nur Natron an der negativen Elektrode.

Es soll also das Ammoniak nicht zur negativen Elektrode geführt erden können.

Bei den bisher beschriebenen Versuchen waren die an den Elek- **346** oden befindlichen Flüssigkeiten meist nicht so von einander geschieden, iss sie sich nicht durch Endosmose mischen konnten. Auch waren die denselben vorgehenden Veränderungen fast nie vollständig untersucht orden, so dass die Resultate nicht ganz zuverlässig sind.

Genaue Aufschlüsse über die Art der Zersetzung zusammengesetzrer Stoffe liefern uns die ausgedehnten Untersuchungen von Hittorf c. §. 302), bei denen die etwa durch Diffusion u. s. f. auftretenden ınderungen der Zusammensetzung der Lösungen vermieden waren.

Zu denselben dienten die §. 302 beschriebenen Apparate. Die Menge r während der Elektrolyse abgeschiedenen Stoffe wurde mit der in eicher Zeit in einem Silbervoltameter niedergeschlagenen Silbermenge rglichen.

Wir reihen an diese Versuche die übrigen, in neuerer Zeit über die ektrolyse der betrachteten Verbindungen angestellten Beobachtungen.

---

[1]) Smee, Phil. Mag. T. XVII, p. 196. 1840*.

1) Eisensalze. Schwefelsaures Eisenoxydul. Wir haben schon §. 309 und 331 angeführt, dass dasselbe in 1 Aeq. Eisen und 1 Aeq. $SO_3 + O$ zerfällt. Das Eisen scheidet sich theils metallisch aus, theils oxydirt es sich durch den Sauerstoff des Lösungswassers zu Eisenoxydul, während eine äquivalente Menge Wasserstoff entweicht.

Aus concentrirten Lösungen von reinem schwefelsaurem Eisenoxydul [1]) oder aus denselben unter Zusatz von Kalium-Natrium-Tartrat [2]) haben Stammer und Varrentrapp unter Anwendung einer Platte von Schmiedeeisen als positive Elektrode bei einer gewissen Stromesdichtigkeit an der negativen Elektrode, einem Kupferblech, feste, silberweisse Platten von Eisen erhalten, die sich vollständig nach der negativen Elektrode abformten. Der durch Säuren aus diesem Eisen entwickelte Wasserstoff war geruchlos; enthielt aber sehr geringe Mengen Kohlenstoff. Bei anderen Stromesdichtigkeiten erhielt Stammer ein schwammiges Eisen. Ebenso hat Krämer [3]) aus Eisenchloridlösung nur schwammiges, bleigraues Eisen erhalten, welches sich leicht zusammenpressen lässt.

Das aus einer wasserfreien, mit Bittersalz versetzten Lösung von Eisenvitriol durch schwache Ströme niedergeschlagene Eisen ist sehr hart (zwischen Feldspath und Apatit), äusserst brüchig, feinkörnig, grau; auf einer polirten Fläche niedergeschlagen, zeigt es daselbst blasige Vertiefungen und krümmt sich nach der Ablösung in einer um eine horizontale Axe gelegten Cylinderfläche.

Das elektrolytisch niedergeschlagene Eisen enthält eine Menge absorbirtes Gas, namentlich Wasserstoff, dann auch eigenthümlicher Weise Kohlenoxyd und Kohlensäure und weniger Stickstoff. Die Gasvolumen können bis zum 185 fachen des Volumens des Eisens betragen; sie haften namentlich an den zuerst ausgeschiedenen Eisenschichten. Beim Erwärmen auf 100° entweicht zunächst Wasserstoffgas. Wird das Eisen geglüht, so wird es weiss und weniger hart (unter Apatit), und lässt sich leicht in alle Gestalten formen. In Wasser oxydirt es sich und absorbirt den frei werdenden Wasserstoff mehr oder weniger. Das ungeglühte Eisen ist in Kalilauge gegen das geglühte (— 6), sowie gegen Kupfer (— 9) elektronegativ, gegen Zink positiv (+ 19). Das geglühte Eisen ist gegen Zink negativ (— 114), gegen Kupfer positiv (+ 1). Diese Zahlen entsprechen den Ausschlägen eines, mit den in gleicher Lage aufgestellten Metallplatten verbundenen Galvanometers. Eine Zink- und Kupferplatte gab hierbei den Ausschlag 114 [4]).

Feste Eisenmassen erhält man nach Böttger [5]) auch, wenn man eine Lösung von 2 Gewichtstheilen Eisenvitriol und 1 Gewichtstheil Sal-

---

[1]) Stammer, Dingl. Journ. Bd. CLXI, S. 303. 1861*. — [2]) Varrentrapp, Dingl. polyt. Journ. Bd. CLXXXVII, S. 152; Mondes T. XIX, p. 513. 1869*. — [3]) Krämer, Dingl. Journ. Bd. CLX, S. 444. 1861*. — [4]) Lenz, Bullet. de St. Petersbourg T. VIII; Pogg. Ann. Ergänz. Bd. V, S. 242. 1871*. — [5]) Böttger, Pogg. Ann. Bd. LXVII, S. 117. 1846*.

iak unter Anwendung einer positiven Elektrode von Eisen elektrolysirt. ach Varrentrapp (l. c.) nimmt man hierzu eine Lösung von 15 Kiloramm Wasser, 1,5 Kilogramm Salmiak und 2 Kilogramm Eisenvitriol nd elektrolysirt sie durch den Strom von einem Daniell'schen Elemente. Man erhält dieselben schon beim Einsenken eines Zinkstabes in lie erhitzte Lösung. Die Massen schliessen sich genau der Form der negativen Elektrode an und sind sehr spröde. Sie enthalten immer eine kleine Quantität Stickstoff (über $1^1/_2$ Proc.).

Wird bei der Zersetzung einer salmiakhaltigen Eisenlösung der Strom sehr dicht genommen, wendet man also eine kleine negative Elektrode (einen Drath) an, so entwickelt sich Wasserstoff, und man kann las reducirte Metall schwammig erhalten. Es haucht dann noch lange ach dem Trocknen Ammoniak aus und entwickelt, in Wasser geschüttet, Wasserstoffgas. Die Verbindung würde den Nitrogureten Grove's §. 339) nahe stehen. Meidinger[1]) hält sie für Ammoniumeisen. Der Eisenniederschlag würde indess höchstens $1^1/_2$ Procent Ammonium enthalten. (Die analogen Elektrolysen der Kobalt- und Nickelsalze vergl. . 339.)

2) Eisenchlorid (Fe_2Cl_3). Wurde die Menge Eisen und Chlor an er negativen Elektrode bestimmt, so enthielt die Lösung daselbst nach bzug der mit dem Chlor zu Eisenchlorid verbundenen Menge Eisen, nit Einschluss des etwa an der Elektrode angesetzten Metalles, $^2/_3$ Aeq. Eisen. Auf 1 Aeq. salpetersauren Silberoxydes im Voltameter wird also $/_3$ Aeq. Fe_2Cl_3 in $^2/_3$ Fe und Cl und zwar primär zersetzt. Für den lektrolytischen Process könnte man also das Eisenchlorid als eine binäre Verbindung, zusammengesetzt aus $^2/_3$ Fe + Cl = fe Cl betrachten.

Die secundären Processe sind hier dieselben wie bei der Elektrolyse les Oxydulsalzes. Ausserdem wird durch das metallische Eisen ein Theil les Eisenchlorids zu Eisenchlorür reducirt. In verdünnten Lösungen rscheint gar kein Eisen, sondern dasselbe zersetzt das Wasser, so dass lie Menge des entwickelten Wasserstoffs nach Buff[2]) genau der im Voltameter abgeschiedenen Silbermenge äquivalent ist. Es fällt dann Eisenoxydhydrat nieder, indem das Eisen hauptsächlich chemisch zersetzend uf das Wasser der Lösung einwirkt. In concentrirteren Lösungen bildet ich Eisenchlorür. Bei sehr dichten Strömen, z. B. bei Anwendung eines Platindrathes als negative Elektrode, scheiden sich indess fast genau $^2/_3$ Aeq. Eisen an derselben ab. An der positiven Elektrode erscheint Chlor, und je nach dem Grade der Verdünnung, secundär durch lie Einwirkung desselben auf das Wasser, auch Sauerstoff. — Durch lie Resultate von Hittorf wird unmittelbar die Ansicht widerlegt, als b das Eisen bei der Elektrolyse des Eisenchlorids secundär nur durch den Wasserstoff reducirt würde, oder dass als ob Eisenchlorid in 2 Fe Cl und

[1]) Meidinger, Dingl. Journ. Bd. CLXIII, S. 283. 1862*. — [2]) Buff, Ann. d. hem. u. Pharm. Bd. XCIV, S. 22. 1855*.

Cl zerfiele, von denen das erstere von Neuem an der negativen Elektrode reducirt würde [1]).

Aluminiumchlorid verhält sich ganz ebenso wie Eisenchlorid. Aehnlich verhält sich auch Goldchlorid und Platinchlorid.

Aus einer sehr concentrirten, neutralen Goldchloridlösung erhält man mit einer positiven Elektrode von Gold bei sehr wenig dichten Strömen solides Gold in der Form der negativen Elektrode. Sonst erscheint das Gold meist pulverförmig. Es bedarf also nicht alkalischer Lösungen zur Abscheidung desselben in dieser Form (s. die Elektrolyse des Kaliumgoldchlorids). Platin erhält man aus Platinchlorid schwierig massiv, und zwar nur aus ganz neutralen und concentrirten Salzlösungen [2]).

Quecksilbersalze. 1) Concentrirte Lösung von $1^1/_2$ fach basisch salpetersaurem Quecksilberoxydul giebt nach Buff [3]) unter Anwendung eines Platinblechs als negative Elektrode, unter welches eine Porzellanschale zur Aufnahme des abgeschiedenen Quecksilbers gestellt war, auf 1 Aeq. im Kupfervitriolvoltameter abgeschiedenen Kupfers 2 Aeq. Quecksilber.

2) Heisse concentrirte Lösung von Quecksilberchlorid gab dagegen nur 1 Aeq. Quecksilber und eine kleinere Menge Calomel. In einer alkoholischen Lösung bildete sich an der negativen Elektrode erst Calomel, dann Quecksilber. Die Gesammtmenge des letzteren und des im Calomel enthaltenen Quecksilbers betrug gleichfalls 1 Aeq.

Aus den Oxydulsalzen des Quecksilbers werden demnach 2, aus den Oxydsalzen wird nur 1 Aeq. Quecksilber abgeschieden, so dass hiernach das Quecksilberoxydul Hg_2O als aus $hg\,O$ zusammengesetzt zu betrachten ist, wo $hg = 2\,Hg$ die Rolle eines einfachen Aequivalentes übernimmt.

Phosphorsaure Salze. 1) Pyrophosphorsaures Natron giebt nach Hittorf nach Abzug des secundär durch die Auflösung der positiven Elektrode von Silber in die Lösung eingeführten Silbers und der zu Salz verbundenen Phosphorsäure eine Abscheidung von $1/_2$ Aeq. PO_5 an derselben, so dass das Salz für den elektrolytischen Process aus $Na + \left(\frac{PO_5}{2} + O\right)$ besteht.

2) Metaphosphorsaures Natron ist entsprechend $Na + (PO_5 + O)$.

3) Basisch $c$phosphorsaures Natron ergiebt sich ebenso als $Na + \left(\frac{PO_5}{3} + O\right)$.

4) Neutrales $c$phosphorsaures Natron $(2\,NaO + HO, PO_5)$. Neben dem unveränderten Salz und 1 Aeq. Sauerstoff findet sich an der

[1]) Geuther, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIX, S. 328. 1856*. — [2]) Becquerel und E. Becquerel, Compt. rend. T. LV, p. 19. 1862*. — [3]) Buff, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CX, S. 270. 1855*.

positiven Elektrode nach der Elektrolyse 1/2 Aeq. Phosphorsäure mehr. Das Salz besteht also für die Elektrolyse aus $Na + \left(\frac{PO_5}{2} + HO + O\right)$.

Es scheidet sich also nur Natrium direct bei der Elektrolyse ab, und der am negativen Pol auftretende Wasserstoff ist secundär. Das basische Wasser spaltet sich daher nicht. Dass im Salz nicht nur die Verbindung $Na + \left(\frac{PO_5}{2} + O\right)$ zersetzt werde, sondern auch HO mit zur positiven Elektrode gehe, schliesst Hittorf aus der Analogie der von Guthrie (s. §. 354) beobachteten Zersetzung des amyloxydphosphorsauren Kalis, bei der die (Oxydations-) Zersetzungsproducte des Amyloxyds (welches dem Wasser in unserm Salze entspricht), nur an der positiven Elektrode auftreten. Auch bildet sich zur Seite der negativen Elektrode keine Pyrophosphorsäure.

5) Saures cphosphorsaures Kali und Natron, $(KO + 2HO)PO_5$ und $(NaO + 2HO)PO_5$. An der positiven Elektrode findet sich neben den unveränderten Salzen 1 Aeq. PO_5. Analog dem vorigen Salze bestehen dieselben für die Elektrolyse aus $K + (PO_5 + 2HO + O)$ oder $Na + (PO_5 + 2HO + O)$.

Chromsaure Salze. 1) Neutrales chromsaures Kali zerfällt in 1 Aeq. K, welches mit dem Lösungswasser 1 Aeq. KO und 1 Aeq. H giebt und in 1 Aeq. $CrO_3 + O$.

2) Saures chromsaures Kali zerfällt entsprechend der Formel $K + (2CrO_3 + O)$. Durch dieses Resultat werden die Elektrolysen des geschmolzenen Salzes völlig erklärt.

Kaliumeisencyanür. Es wurde an der positiven Elektrode Kalium und Eisen bestimmt. Nach Abzug der mit ersterem zu Kaliumeisencyanür verbundenen Menge Eisen fand sich noch ein Ueberschuss von 1/2 Aeq. Eisen. Das Salz besteht also für die elektrolytischen Vorgänge aus $K + \left(\frac{FeCy}{2} + Cy\right)$.

Uranoxychlorid, $(U_2O_2)Cl$, giebt neben dem Salz an der negativen Elektrode 2 Aeq. UO, also 2 Aeq. Uranoxydul, welche demnach im Salz nach der Ansicht von Péligot als elektronegatives Radical „Uranyl“ aufzufassen sind. Das Salz besteht für die elektrolytischen Vorgänge also aus $(U_2O_2) + Cl$.

Cyansilberkalium. An der negativen Elektrode war 1 Aeq. Silber ausgefällt. Der Gehalt der umgebenden Lösung an Kalium und Silber wurde bestimmt. Im Vergleich zu der dem Kalium im unveränderten Salz entsprechenden Silbermenge betrug das in der Lösung bestimmte Silber mit dem an der Elektrode ausgefällten Silber zusammen 1 Aeq. zu wenig, welches mithin zur positiven Elektrode übergetreten ist. Das Silber an der negativen Elektrode ist somit secundär durch das daselbst abgeschiedene Kalium ausgefällt, und das Salz besteht aus $K + (AgCy + Cy)$.

Durch die secundäre Abscheidung des Silbers wird, wie es schei[n] mitbedingt, dass dasselbe in cohärentem Ueberzug auf der Elektro[de] erscheint, während es sonst bei directer Ausscheidung bei der Elektr[o]lyse sich in Dendriten niederschlägt.

Natriumplatinchlorid und Kaliumgoldchlorid erweisen si[ch] bei gleichem Verfahren als bestehend aus $Na + (PtCl_2 + Cl)$ und K · $(Au_2Cl_3 + Cl)$.

Das Goldsalz giebt in verdünnten Lösungen veränderliche Resultat[e;] es ist dann wahrscheinlich in der Lösung zersetzt; ebenso Einfach-, Zwe[i]fach- und Vierfach-Quecksilberchlorid-Chlorkalium.

Jodcadmium-Jodkalium. Die concentrirte Lösung setzte a[n] der negativen Elektrode 1 Aeq. Cadmium ab. Im Ganzen enthielt s[ie] aber mit diesem Aequivalent metallischen Cadmiums, im Vergleich zu de[m] in ihr enthaltenen Kalium, 1 Aeq. Cadmium und 2 Aeq. Jod weniger a[ls] im unveränderten Salz. Das Salz besteht für die Elektrolyse von $K +$ $(CdI + I)$. — In verdünnten Lösungen wird fast nur das Jodkali[um] zersetzt, und der Cadmiumgehalt an der positiven Elektrode bleibt fa[st] unverändert.

346 a Viele Salze sind in der Lösung zersetzt, so dass die Elektrolyse s[ie] nicht einfach in ihre Bestandtheile zerlegt. Das Resultat derselben kan[n] dann über ihre eventuelle Zusammensetzung als binäre Verbindunge[n] keinen Aufschluss geben. So z. B. beim

Zinnchlorid ($SnCl_2$). Die Menge des metallischen Zinns an de[r] negativen Elektrode beträgt $^1/_2$ Aeq., wie auch E. Becquerel gefunde[n.] Es sollte nach ihm das Salz nach der Formel $\frac{Sn}{2} + Cl$ zersetzt werde[n.]

Hittorf bestimmte indess in der Lösung an der negativen Elektrode nach der Elektrolyse den Gehalt an Chlor und Zinn und berechnete die mit dem Chlor zu Zinnchlorid verbundene Menge Zinn. Nach Abzug dieser und nach Addition der an der Elektrode frei ausgeschiedenen Menge Zinn betrug der Ueberschuss an Zinn nicht $^1/_2$ Aeq., sondern etwa nur $^1/_4$ der einem Aequivalent entsprechenden Menge. Dies stimmt nicht mit obiger Angabe. Sieht man aber die Lösung von Chlorzinn als eine Lösung von Zinnsäure in Chlorwasserstoffsäure an, so bleibt die an der negativen Elektrode vorhandene Menge Zinnsäure (mit Einschluss des als solche berechneten reducirten Zinns) unverändert. Dagegen wird zur positiven Elektrode dieselbe Menge Chlor transportirt, wie bei der Elektrolyse von Chlorwasserstoffsäure (siehe §. 333). Die Abscheidung des $^1/_2$ Aeq. Zinns geschieht also secundär in Folge der Reduction von $^1/_2$ Aeq. SnO_2 durch das aus der Chlorwasserstoffsäure entwickelte 1 Aeq. Wasserstoff.

Aehnlich dürfte sich auch Fünffach-Schwefelnatrium verhalten. Buff[1]) füllte ein Uförmiges Rohr mit Wasser und fügte zu dem

[1]) Buff, Ann. d. Chem. u. Pharm. Supplbd. IV, S. 257. 1865 u. 66*.

ser in dem einen Schenkel eine Lösung von Fünffach-Schwefelium. Befand sich in letzterem die negative Elektrode von Platin, im ser die positive, so zeigte sich an der negativen Elektrode Anfangs eine Entfärbung (durch Bildung von Einfach-Schwefelnatrium); erst er trat eine Wasserstoffentwickelung auf. An der positiven Elektrode hien Sauerstoff, an der Grenze des Wassers und der Lösung trat wefel auf; das Wasser blieb ungetrübt; zuletzt schied sich aber auch der positiven Elektrode Schwefel ab, die Flüssigkeit daselbst roch ı Schwefelwasserstoff. Wurde statt des Wassers schwach natroniges Wasser benutzt, so zeigte sich an der Grenzfläche kein Schwefel·ıtz; allmählich röthete sich aber die Natriumlösung unter Bildung von wefelnatrium, welches zuletzt die positive Elektrode erreichte und :lbst Schwefel abschied. — Buff meint hiernach, dass Fünffachwefelnatrium durch den Strom in 1 Aeq. Natrium und 5 Aeq. Schwefel alle, ein Resultat, welches unserer Voraussetzung nicht entspräche, ı nur solche Körper Elektrolyte sind, die ihre Ionen durch doppelte ılverwandtschaft mit den Ionen einfacher Elektrolyten (Cu Cl u. s. f.) auschen können. — Indess könnte ebensowohl das Salz als eine ung von 4 Aeq. Schwefel in 1 Aeq. Einfach-Schwefelnatrium angen werden; an der Grenze des Wassers schiede sich aus letzterem eq. Schwefel ab, der mit dem ebendaselbst ausgeschiedenen 1 Aeq. sserstoff sich zu Schwefelwasserstoff verbände und sich so zur posin Elektrode fortschöbe. Durch die Zersetzung von 1 Aeq. Einfachwefelnatrium ist aber zugleich die Abscheidung der darin gelösten eq. Schwefel an der Grenze des Wassers secundär bedingt. — Wäre $_5$ ein Elektrolyt, so müsste sich an der Grenzfläche des Wassers die t existirende Verbindung HS_5 bilden können.

Verdünnte Lösungen von Alaun, Zinkalaun, schwefelsaurer i-Magnesia, die Lösungen der sogenannten sauren Salze der ılien u. s. f. geben nach Hittorf ebenfalls Resultate, die ebenso wie ere Versuche von Graham u. A. bekunden, dass sie in der Lösung etzt sind.

347 Ebenso treten bei der Elektrolyse einer Lösung von Antimonorid wesentlich secundäre Erscheinungen auf. Dieselbe leitet für sehr schlecht, kann aber durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure er leitend gemacht werden. Letztere leitet dann den Strom und das monchlorid wird secundär zersetzt. Wendet man hierbei als positive :trode einen Antimonstab, als negative einen Kupferstab oder ein ferblech an und zersetzt die Lösung durch einen Strom von geringer ıtigkeit, so scheidet sich auf letzteren das Antimon (bei Anwendung s Stromes von 2 Grove'schen Elementen) metallisch ab. In 24 den bildet es einen dicken, dunkelglänzenden Metallüberzug, her geschlagen, geritzt oder schwach erwärmt, mit bedeutender Erıng (bis 200⁰) unter Ausstossung einer Wolke von weissem Dampf

zerspringt. Beim Zerspringen unter Wasser von 60° scheidet sich aus diesem Antimon Algarothpulver und freie Salzsäure aus. Entsprechend setzt in geschlossenen Glasröhren solches explodirendes Antimon an den Wänden Antimonchlorid ab (etwa 3,03 bis 5,83 Proc. [1]).

Die beim Explodiren entwickelte Wärmemenge ist genügend, um das Metall selbst um etwa 340° C. zu erwärmen.

In einem Gemenge von Eis und Salz abgekühlt, lässt sich das explosive Antimon pulvern, ohne seine Eigenschaften zu verlieren. Durch Chlorwasserstoffsäure und Wasser lässt sich demselben dann ein Theil des in ihm enthaltenen Chlorantimons entziehen.

Mit Quecksilber amalgamirt sich das explosive Antimon nicht, wie das gewöhnliche. Sein specifisches Gewicht ist 5,739 bis 5,944, während das des gewöhnlichen krystallinischen 6,369 bis 6,673 ist. — Die Farbe des explosiven Antimons ist dunkler als die des krystallinischen. Ersteres verhält sich gegen das letztere elektropositiv.

Lösungen von Brom- und Jodantimon geben gleichfalls explosive Absätze vom specifischen Gewicht 5,44 und 5,25. Die von den Absätzen aus Chlor-, Brom-, Jodantimon bei der Explosion erhaltene Wärme nimmt in derselben Reihefolge ab, der erstere explodirt schon bei 15,5° C., der zweite bei 138° C., der dritte bei 171° C., wenn man sie mit einem glühenden Drath berührt. Während ersterer 6,5 Proc. salzige Rückstände ausscheidet, beträgt die Menge derselben bei den beiden anderen Absätzen 20 und 22,2 Proc. [2]).

Aus Lösungen von Brechweinstein, Schwefelantimon-Schwefelnatrium [3]) erhält man die explosive Modification nicht; wohl aber aus einer chlorwasserstoffsauren, mit Soda fast ganz neutralisirten Antimonchloridlösung; und zwar stösst das Metall in diesem Fall beim Zerspringen keine weissen Dämpfe aus.

348 Schwieriger als bei den bisher aufgeführten Elektrolysen lassen sich die Ionen bei den wasserhaltigen Sauerstoffsäuren und Alkalien experimentell bestimmen. Wir können hier schon aus der Analogie mit dem Verhalten anderer Salze schliessen, dass z. B. Schwefelsäurehydrat, Salpetersäurehydrat und Jodsäurehydrat durch den Strom in 1 Aeq. H und 1 Aeq. $SO_3 + O$ oder $NO_5 + O$ oder $JO_5 + O$ zersetzt wird, von denen ersteres an der negativen, letzteres an der positiven Elektrode sich abscheidet. Ebenso würde Kalihydrat in 1 Aeq. K und 1 Aeq. HO + O (Hydroxyl) zerfallen, von denen ersteres auf das Lösungswasser wirkt, 1 Aeq. H frei macht und sich zu 1 Aeq. Kali oxydirt. Diese Aequivalente Wasserstoff und Sauerstoff entwickeln sich frei an den Elektroden; die abgeschiedenen Säuren und das Alkali lösen sich in der elek-

---

[1]) Gore, Phil. Mag. [4] T. IX, p. 73. 1855* und T. XVI, p. 441. 1858*; Pogg. Ann. Bd. XCV, S. 173*; Bd. CIII, S. 486*. — [2]) Gore, Phil. Mag. [4] Vol. XXV, p. 479. 1863*; Phil. Trans. 1862, p. 325*. — [3]) Böttger, Pogg. Ann. Bd. CIV, S. 292. 1858*.

lysirten Flüssigkeit. Da indess durch die im Folgenden zu beschreinden Wanderungen der Ionen die Menge der Säure und des Alkalis beiden Elektroden noch nebenher geändert wird, lässt sich dieses ine Resultat der Elektrolyse nicht erkennen. Zugleich tritt bei diesen ektrolysen eine sehr grosse Menge secundärer Wirkungen auf, die bei legenheit der Untersuchung der sogenannten Wasserzersetzung, d. h. r Elektrolyse von säurehaltigem Wasser sehr gründlich studirt worden id (s. §. 358 u. flgde.).

Völlig entscheidend für die Ansicht indess, das die Säuren nach der en angegebenen Art zerfallen, ist das Verhalten der gelösten Jodure. Man könnte bei dieser Säure, und dann analog bei den übrigen uren eine doppelte Annahme machen. Einmal könnte eine directe Zerzung der wasserfreien Säure JO_5 stattfinden, so dass, während gleichitig in einem in den Stromkreis eingeschalteten Voltameter 1 Aeq. asser in 1 Aeq. H und 1 Aeq. O zerfiele, in der Jodsäurelösung nur Aeq. Jodsäure zersetzt würde und sich so an der negativen Elektrode Aeq. J, an der positiven 1 Aeq. O abschiede. — Ebensowohl könnte er das Jodsäurehydrat nach der Formel $H + (JO_5 + O)$ in 1 Aeq. H d in 1 Aeq. $JO_5 + O$ zerfallen. Das an der negativen Elektrode aufstende 1 Aeq. H würde secundär $1/5$ Aeq. Jod aus der Lösung reduren. In beiden Fällen wäre also das direct sichtbare Resultat der Elekolyse dasselbe, indem stets an der positiven Elektrode 1 Aeq. Sauerstoff, der negativen $1/5$ Aeq. Jod aufträte. Nach der ersten Annahme würde, enn die Ionen sich bei der Elektrolyse gegen die Elektroden hin hieben, die Flüssigkeit an der negativen Elektrode an Jodgehalt icher geworden sein, nach der letzteren die an der positiven Elekode. Da nun nach Hittorf (l. c.) das Letztere der Fall ist, so würde e Jodsäure nach der Formel $H + (JO_5 + O)$ elektrolysirt worden sein; n müsste denn annehmen, dass durch die ungleich schnelle Fortiebung der Ionen nach den Elektroden (s. flgd. Cap.) diese Erscheing bedingt wäre. Ganz entscheidend ist indess der folgende Versuch: n füllt den einen Schenkel eines U förmigen Rohres, welches eine sitive Elektrode von Platin enthält, mit einer Lösung von Jodsäure, anderen die negative Platinelektrode enthaltenden Schenkel mit sser. An der Grenzfläche beider Flüssigkeiten würde aus dem Wasser Aeq. O austreten. Zerfiele die Jodsäure in $1/5$ Aeq. J und 1 Aeq. O, so rde ersteres an der Grenzfläche sich ebenfalls abscheiden, sich daselbst dem Sauerstoff des Wassers von Neuem zu Jodsäure verbinden und würde sich allmählich die Jodsäure bis zur negativen Elektrode ausiten. Dieses findet aber nicht statt. — Umgekehrt, enthält der Schenkel der positiven Elektrode Wasser, der mit der negativen Jodsäurelösung, müsste sich an der Grenzfläche der aus dem Wasser abgeschiedene sserstoff mit dem Sauerstoff der Jodsäure verbinden und es könnte in nem Fall Jodsäure durch das Wasser zur positiven Elektrode gelan. — Letzteres findet aber statt. Es begegnen sich an der Grenze des

Wassers und der Säure 1 Aeq. H aus dem Wasser und 1 Aeq. $JO_5 + O$ aus der Jodsäure; beide vereinen sich zu Jodsäurehydrat und dieses rückt allmählich zur positiven Elektrode vor [1]).

349 Wir werden demnach analog der Elektrolyse der Jodsäure auch die Elektrolyse der übrigen Hydrate der Sauerstoffsäuren betrachten müssen, so dass dieselben in 1 Aeq. H an der negativen und 1 Aeq. Säure + 1 Aeq. Sauerstoff an der positiven Elektrode zerfallen.

Schwefelsäurehydrat, $H + (SO_3 + O)$, Sulfanwasserstoff, würde sich danach bei der Elektrolyse in H und $SO_3 + O$ zertheilen. Hierdurch erklärt es sich, wie bei der Elektrolyse der verdünnten Schwefelsäure zwischen Platinelektroden 1 Aeq. Wasserstoff an der negativen, 1 Aeq. Sauerstoff an der positiven Elektrode erscheint, gerade wie wenn nur das Wasser selbst elektrolysirt worden wäre. Dagegen erscheint nicht, wie man nach der Analogie der Zersetzung der Sauerstoffsalze erwarten sollte, ein ganzes Aequivalent Schwefelsäure SO_3 an der positiven Elektrode, sondern die Lösung daselbst enthält in Folge des ungleich schnellen Wanderns der Ionen (s. das folgende Cap.) nach der Elektrolyse nur etwa $^1/_5$ Aeq. SO_3 mehr als vor derselben.

In verdünnter Säure bleibt die an der positiven Elektrode abgeschiedene Schwefelsäure in der Flüssigkeit unverändert gelöst und es entweicht nur 1 Aeq. Sauerstoff an der positiven, 1 Aeq. Wasserstoff an der negativen Elektrode, so dass die Volumina dieser Gase sich wie 1 : 2 verhalten. Bei stärkerer Concentration treten secundäre Erscheinungen ein.

Concentrirte Schwefelsäure (erstes Hydrat) giebt bei der Elektrolyse an der negativen Elektrode von Platin nur wenig Wasserstoffgas; der grösste Theil desselben wird secundär zur Reduction von Schwefel aus der Schwefelsäure verwendet. Zugleich entwickelt sich eine kleine Menge Schwefelwasserstoffgas [2]).

Diese Erscheinung findet auch statt, wenn das Schwefelsäurehydrat Schwefelsäureanhydrid (3 Aeq. SO_3 auf 1 Aeq. $SO_3 + HO$) enthält. Es bilden sich dann an der negativen Elektrode blaue Streifen und schweflichte Säure, deren Menge sich beim Erwärmen steigert. Beim Verdünnen der Säure mit Wasser fällt Schwefel nieder. — Noch concentrirtere Säure, die sehr schlecht leitet, giebt gar keine schweflichte Säure [3]).

Von besonderem Einfluss auf diese secundären Erscheinungen ist die Temperatur der Schwefelsäure, wie Warburg [4]) gezeigt hat.

Concentrirte Schwefelsäure, gemischt mit $^2/_3$ ihres Volums Wasser, wurde gleichzeitig mit schwach angesäuertem Wasser in demselben Strom-

[1]) Buff, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CX, S. 265. 1859*. — [2]) Henry, Nichol. Journ. Bd. IV, S. 223; Gilb. Ann. Bd. VI, S. 370. 1800*; Cruickshank, Nichol. Journ. Bd. IV, S. 254; Gilb. Ann. Bd. VII, S. 106. 1801*; Simon, Gilb. Ann. Bd. VIII, S. 35. 1801*; Hisinger u. Berzelius, Gilb. Ann. Bd. XXVII, S. 301. 1807*. — [3]) Geuther, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIX, S. 129. 1859*. — [4]) Warburg, Pogg. Ann. Bd. CXXXV, S. 114. 1868*.

eis zwischen Platinelektroden elektrolysirt. Ueber den Elektroden be-
nden sich mit der betreffenden Flüssigkeit gefüllte Glasglocken. Der
ersetzungsapparat mit der Schwefelsäure wurde erwärmt.

An einer negativen Elektrode von platinirtem Platinblech erhielt
an in letzterem Apparat bis zur Temperatur von 80 bis 90° dieselbe
Wasserstoffmenge, wie im Voltameter; bei höheren Temperaturen ver-
minderte sich dieselbe und es schied sich Schwefel aus; bei 90° erschien
ur Schwefel. Bestand die Elektrode aus blankem Platinblech oder
Ducatengold, so änderte sich die Elektrolyse in gleicher Weise bei 130
is 140°; bestand sie aus Silber und Gold, bei 110 bis 115°.

Bei wachsender Stromesdichtigkeit war zu dieser Aenderung eine
höhere Temperatur erforderlich (bei feinen Platindrathelektroden 180°),
bei verminderter Dichtigkeit eine niedere Temperatur.

Bei verdünnterer Säure steigt gleichfalls die betreffende Temperatur;
endlich giebt eine Mischung von gleichen Volumen Wasser und Säure bei
allen Temperaturen nur Wasserstoff.

Bei höheren Temperaturen, als zur Ausscheidung des Schwefels aus
concentrirterer Schwefelsäure erforderlich ist, schmilzt derselbe und
löst sich bei 180°, wo der Schwefel in eine andere Modification übergeht,
ı der Schwefelsäure.

Lässt man die Schwefelsäure nach dem Durchgang des Stromes er-
alten, so scheidet sich bei wiederholtem Schliessen an den gebrauchten
lektroden auch bei niederen Temperaturen Schwefel aus, als bei dem
sten Erwärmen (bei einer Goldelektrode noch bei 80° statt bei 140°).

Geuther will hier eine directe Zersetzung von SO_3 in S und O_3
ınehmen, so dass dies ein Beispiel wäre, wie eine aus ungleichen
equivalenten der Bestandtheile zusammengesetzte Verbindung direct
ırch den Strom zersetzt würde. Geuther meint, wenn die Schwefel-
ure als Hydrat nach der Formel $SO_3 + HO = H + (SO_3 + O)$ zerfiele,
würde der Wasserstoff an der negativen Elektrode wohl schweflichte
äure, nicht aber Schwefel aus der Schwefelsäure reduciren. In ver-
ünnterer Säure sollte dann die Zersetzung gemäss der oben aufgestellten
ormel $[H + (SO_3 + O)]$ stattfinden. — Ein directerer Beweis für die
on Geuther aufgestellte Behauptung wäre wohl bei der Wichtigkeit des
egenstandes sehr wünschenswerth.

Bei Anwendung einer negativen Elektrode von Silber bei der Elek-
olyse der concentrirten Schwefelsäure bildet sich in Folge der Aus-
heidung des Schwefels Schwefelsilber. — An der positiven Elektrode
heidet sich Sauerstoff aus. Besteht dieselbe aus Blei, Zink, so wird
e oxydirt, und es löst sich das Oxyd zu schwefelsaurem Bleioxyd
ıd Zinkoxyd auf, die sich in der umgebenden Säure vertheilen. Bei
ner Elektrode aus Kupfer bildet sich ebenso schwefelsaures Kupferoxyd.
ieses ist in der concentrirten Schwefelsäure unlöslich und lagert sich
ıf der Elektrode in einer dichten Schicht, und schwächt durch seine
eringe Leitungsfähigkeit die Intensität des Stromes.

350 **Wasserhaltige schweflichte Säure** giebt zwischen Platinelektroden entsprechend an der negativen Elektrode Wasserstoff, welcher zum Theil aus der Säure Schwefel reducirt; an der positiven Elektrode Sauerstoff, der die Säure zu Schwefelsäure oxydirt [1]).

Der aus der schweflichten Säure und Schwefelsäure an der negativen Elektrode gewonnene Schwefel ist nach Berthelot [2]) in Schwefelkohlenstoff unlöslich, wogegen der aus einer Lösung von Schwefelwasserstoff durch die Elektrolyse an der positiven Elektrode abgeschiedene Schwefel vollkommen löslich ist, so dass man auf diese Weise zwei Modificationen des Schwefels erhält, welche Berthelot mit dem Namen des elektropositiven und elektronegativen Schwefels bezeichnet.

Das aus Lösungen von **selenichter Säure** und **Selenwasserstoff** in gleicher Weise gewonnene Selen zeigt dieselben Unterschiede.

Phosphorsäurehydrat, $PO_5, 3HO$, giebt ähnlich wie die concentrirte Schwefelsäure an der positiven Elektrode Sauerstoff, an der negativen durch die reducirende Wirkung des Wasserstoffs Phosphor, der sich mit dem Metall der Elektrode (Kupfer, Platin) zu Phosphormetall verbindet [3]).

351 Bei der Elektrolyse der **Salpetersäure** treten nach Schönbein zuweilen eigenthümliche Erscheinungen auf. — Zersetzt man Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,49 zwischen zwei Platindräthen als Elektroden, so wird bei einer gewissen Dichtigkeit des Stromes an der negativen Elektrode nicht mehr aller daselbst auftretender Wasserstoff secundär durch die Salpetersäure oxydirt, sondern es entweicht ein Theil desselben unverändert. Ist indess die Stromesdichtigkeit nicht allzu gross, so dauert die Wasserstoffentwickelung nur kurze Zeit und hört dann auf. — Bei Verdünnung der Salpetersäure mit Wasser dauert die Wasserstoffentwickelung um so länger, je mehr Wasser der Säure zugesetzt ist. — Dabei entweicht an der Elektrode von Platin oder auch von Kohle nach dem Aufhören derselben kein Stickoxydgas, so dass der Wasserstoff mit der Salpetersäure Ammoniak [5]) bildet. — In einer Salpetersäure, die auf 1 Volumen concentrirter Säure mehr als 2 Volumina Wasser enthält, dauert die Wasserstoffentwickelung auch bei sehr geringen Stromesdichten so lange fort, als überhaupt der Strom durch die Säure geleitet wird. — Platinelektroden, die mit Platinschwamm bedeckt sind, zeigen diese Erscheinungen leichter, eine Elektrode von passivem Eisen dagegen schwieriger.

Man kann bewirken, dass die negative Platinelektrode gleich von vorn herein in der Salpetersäure kein Gas entweichen lässt: 1) wenn

[1]) Faraday, Exp. Res. Ser. VII, §. 755. 1834*. — [2]) Berthelot, Compt. rend. T. XLIV, p. 318. 378. 1857*. — [3]) Davy, Phil. Trans. 1807. p. 36*; Gilb. Ann. Bd. XXVIII, S. 169*. — [4]) Schönbein, Pogg. Ann. Bd. XLVII, S. 563. 1839*. — [5]) Brester, Archives néerland. des Sc. exact. 1866, T. I, p. 296*; Archives de Genève N. S. T. XXVIII, p. 60. 1866*.

den als positive Elektrode dienenden Platindrath zuerst in die Säure
enkt, und dann den als negative Elektrode dienenden Drath vor dem
auchen in dieselbe glüht; 2) wenn man den positiven Drath zuerst
ie Säure bringt, dann denselben über der Säure mit dem negativen
th berührt, letzteren an dem positiven Drath in die Säure hinein-
ten lässt, und dann erst beide Dräthe von einander trennt (in diesem
l darf die Säure von 1,49 specif. Gewicht höchstens mit einem gleichen
men Wasser verdünnt sein); 3) durch Uebertragung, indem man an
ı als negative Elektrode dienenden Platindrath, der auf die eine oder
ere Weise befähigt ist, die Gasentwickelung zu verhindern, einen
chen, gleichfalls mit dem negativen Pol verbundenen Platindrath in
Säure hinabgleiten lässt. Dieser Drath verhält sich dann auch für
ı, wie jener Drath; man kann von ihm auf gleiche Weise die Fähig-
t, die Gasentwickelung aufzuheben, auf andere Dräthe übertragen.

Hebt man einen auf diese Art präparirten Platindrath aus der Säure
l hält ihn an die Luft, so verliert er seine besondere Fähigkeit. Je
centrirter die Säure ist, desto länger muss er dabei aus derselben ent-
nt sein. Bei verdünnteren Säuren kann man den Drath auch in der
re selbst stehen lassen und braucht nur den Strom momentan zu
erbrechen oder nur den Drath stark zu erschüttern, um sogleich den
sserstoff wieder an ihm erscheinen zu lassen.

Zur Feststellung des näheren Grundes dieser eigenthümlichen Er-
inungen bedarf es noch genauerer Untersuchungen. Wahrscheinlich
l bei den ad 1 bis 3 beschriebenen Methoden eine dünne Oberflächen-
cht auf dem Platin zerstört, welche die katalytische Wirkung dessel-
bei dem Zusammentreffen von Salpetersäure und Wasserstoff hindert.
kann dies sowohl durch das Glühen der Dräthe geschehen, als auch
irch, dass sich zwischen dem zuerst in die Salpetersäure eingetauch-
und dem an diesem hingleitenden Drath galvanische Ströme bilden,
he durch ihre elektrolytische Wirkung die Oberflächenschicht des
ins vernichten. (Der zuerst in eine Flüssigkeit eingesenkte Drath
ält sich gegen den später eingesenkten meist negativ).

Rauchende Salpetersäure giebt zwischen Platinelektroden an
er Elektrode Gas, indem an der negativen Elektrode Ammoniak ent-
t, an der positiven das NO_4 zu NO_5 umgebildet wird[1]).

Chromsäure, $H + (CrO_3 + O)$, gelöst in 10 bis 20 Thln. Wasser 352
t an der positiven Elektrode Sauerstoff, an der negativen Wasser-
, metallisches Chrom und Chromoxyd. Zugleich färbt sich die Lö-
; braun. Die an der positiven Elektrode auftretende Menge Sauer-
ist bei einer bestimmten Dichtigkeit des Stromes bis zu $^1/_3$ grösser,
lie nach der Zersetzung des Wassers berechnete; sie nimmt ab mit
Concentration der Chromsäure. Geuther[2]) nimmt deshalb auch

[1]) Brester, l. c. — [2]) Geuther, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIX, S. 314.

hier an, die Chromsäure zerfalle in 1 Aeq. CrO_2, welches die brau Färbung an der negativen Elektrode verursacht, und 1 Aeq. O. Zugl soll ein Theil Wasser zersetzt werden, dessen Wasserstoff zum Theil CrO_2 reducire. — Indess ist es doch wohl noch nicht ganz sicher, CrO_2 als ein besonderes Radical zu betrachten ist, und nicht viel als chromsaures Chromoxyd, $Cr_2O_3 + CrO_3$, anzusehen ist. — Sicher findet die Elektrolyse des Chromsäurehydrates in der Weise statt, d die Säure in 1 Aeq. CrO_3 und O und 1 Aeq. H zerfällt. Der Wasser entweicht zum Theil an der negativen Elektrode, und zwar in um grösserer Menge, je dichter der Strom ist. Ein anderer Theil des Wa stoffs wird zur Reduction der Chromsäure verwendet. Ein Zusatz Schwefelsäure vermehrt die auf diese Weise absorbirte Menge Wa stoff [1]). Der im activen Zustand an der positiven Elektrode auftret ozonisirte Sauerstoff (Θ) führt wahrscheinlich einen Theil des in Chromsäure befindlichen activen Sauerstoffes in den gewöhnlichen stand über und bedingt so eine Reduction eines Theiles der Chrom und zugleich eine Entwickelung einer Menge von Sauerstoff, die Aequivalent übersteigt.

Diese Wirkung würde mit den von Schönbein erhaltenen Re taten über die Wirkung des Ozons auf Chromsäure völlig überei stimmen.

Während der aus einer Chromsäurelösung entwickelte Sauers zum Theil ozonisirt ist, soll feste, nur befeuchtete Chromsäure bei Elektrolyse gewöhnlichen Sauerstoff geben [2]).

Bei längerem Gebrauch der Lösung bildet sich an der positiv Elektrode ein goldgelber Körper, der sich in dicken Krusten abscheid und der nach Geuther vielleicht als Chromsuperoxyd anzusehen ist. Er könnte aber auch die gelbe Verbindung der Chromsäure mit dem durch das Ozon aus derselben reducirten Chromoxyd: Cr_2O_3, CrO_3 sein.

353 Eine Lösung von Kalihydrat giebt bei der Elektrolyse zwischen Platinelektroden auf 1 Vol. Sauerstoff an der positiven, 2 Vol. Wasserstoff an der negativen Elektrode. Dabei concentrirt sich die Lösung an der negativen Elektrode. Würde die Elektrolyse rein nach der Formel $K + OHO$ vor sich gehen, so wäre der an der negativen Elektrode entwickelte Wasserstoff secundär durch die Einwirkung des elektrolytisch abgeschiedenen Kaliums auf das Lösungswasser entwickelt und die Lösung hätte daselbst 1 Aeq. KO gewinnen müssen. Der Zuwachs an KO beträgt aber nur etwa 23 Proc. eines Aequivalentes.

Bei der Elektrolyse von Natronhydrat trifft dasselbe Verhalten ein, der Zuwachs von Natron an der negativen Elektrode beträgt etwa 15,7 Proc. eines Aequivalentes [3]).

[1]) Vgl. auch Buff, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CI, S. 1. 1857*. — [2]) St. Edme. Compt. rend. T. LIX, p. 291. 1864*. — [3]) G. Wiedemann, Pogg. Ann. Bd. XCIX. S. 187. 1856*.

Diese Anomalien sind durch die später zu betrachtenden, neben der scheidung der Ionen an den Elektroden hergehenden Wanderung der ktrolysirten Stoffe unter dem Einfluss des Stromes zu erklären [1]).

Der bei der Elektrolyse des gelösten Natrons und Kalis entwickelte erstoff ist nicht ozonisirt, wie bei der Elektrolyse des Wassers. Verdet man aber schwach befeuchtete Stücke Kali oder Natron, so ist entwickelte Sauerstoff activ [2]).

Zersetzt man Kalilösung (1 Kalihydrat in 4 Wasser) zwischen nelektroden, so tritt zu der secundären Wirkung des Kaliums auf Wasser noch eine Wirkung des Sauerstoffs auf die positive Elektrode . Dieselbe oxydirt sich zu Eisensäure, und diese löst sich in dem gebenden Kali zu einer dunkelrothen Lösung von eisensaurem Kali. ist nöthig, hierbei Gusseisen anzuwenden, welches aus Wiesenerz ern ist, oder englisches Roheisen, nicht schlesisches Holzkohleneisen, iedeeisen oder Stahl. Am einfachsten bedient man sich zur Darung des eisensauren Kalis eines Grove'schen Elementes, in welchem die verdünnte Schwefelsäure durch concentrirte Kalilauge, die Zinkte durch eine Eisenplatte ersetzt. Durch den das Element bei der bindung der Eisen- und Platinplatte durchfliessenden Strom erscheint der ersteren Sauerstoff und oxydirt sie zu Eisensäure [3]).

Verwendet man bei der Elektrolyse von concentrirter Kalilösung der Ammoniak) eine negative Platinelektrode, welche man vorher als gative Elektrode in verdünnter Tellurchloridlösung benutzt und darch mit einem grauen Ueberzuge von pulverförmigem Tellur versehen t, so entsteht eine rosenrothe, von der Elektrode sich senkende Flüskeit, die vielleicht Tellurhydrür enthält und auf dem Boden graues llur absetzt [4]).

Lösungen von colloïder Thonerde und Kieselsäure und Eisenoxyd zen nach Becquerel diese Stoffe in gallertartigem Zustande an der gativen Elektrode ab. Die Lösungen entwickelten indess hierbei unterlorichte Säure, waren also nicht rein [5]).

Die Vorgänge, welche man bei der Elektrolyse von chemisch 354 inem Wasser beobachtet, welches kleine Mengen von Säuren,

---

[1]) Bourgoin (Ann. de Chim. et de Phys. [4] T. XV, p. 47. 1868*) glaubt durch Elektrolysen von Kalilauge, verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure (in einem zwei Abtheilungen getheilten Gefäss, die durch eine sehr kleine Oeffnung communien) nachgewiesen zu haben, dass dieselben nach den Formeln: $(KH) + 2 O_2$, $3 H +$ $)_3 + 3 O)$, $4 H + (NO_5 + 4 O)$ vor sich gehen. Abgesehen davon, dass bei dieser thode eine Mischung der an den Elektroden ausgeschiedenen Stoffe doch nicht völlig vermeiden sein dürfte, sind diese Annahmen schon deshalb nicht hinlänglich begründet, il dabei die, auch für die vorliegenden Fälle schon gründlich studirte, ungleich schnelle tschiebung der Bestandtheile des Elektrolytes nach den Elektroden nicht berücksicht ist (s. das Cap. Wanderung der Ionen). — [2]) St. Edmé, Compt. rend. T. LIX, 291. 1864*. — [3]) Poggendorff, Pogg. Ann. Bd. LIV. S. 373. 1841*. — [4]) Poggendorff, Pogg. Ann. Bd. LXXV, S. 349. 1848*. — [5]) Becquerel, Compt. rend. LVI, p. 237. 1863*.

z. B. Schwefelsäure oder Alkalien oder von Sauerstoffsalzen
der Alkalien enthält, also die Abscheidung gleicher Aequivalente
Wasserstoff und Sauerstoff haben früher vielfach Veranlassung zu der
Ansicht gegeben, dass selbst chemisch reines Wasser, welches doch kaum
ein Leiter der Elektricität ist, elektrolytisch zersetzt werden könne.
Diese vermeintliche Wasserzersetzung ist sehr gründlich mit vielen d
vorkommenden secundären Erscheinungen studirt worden. Wir w
diese Verhältnisse hier im Zusammenhange behandeln.

Die Wasserzersetzung durch den galvanischen Strom h
auch bei sehr hohem Druck nicht auf. So findet sie nach Voigt
noch in Gefässen statt, welche bis zu einem Druck von 8,63 Atmosphären
hermetisch schlossen. — Auch Gassiot[2]) zersetzte (saures) Wasser
geschlossenen Gefässen unter gleichzeitiger Einschaltung eines V
meters und Galvanometers in den Schliessungskreis. Das letztere
einen Strom an, so lange der Versuch fortgesetzt wurde. Fast im
sprangen zuletzt die Apparate mit grosser Gewalt; einmal als nach
Berechnung aus dem Volumen der im Voltameter entwickelten Gase
Druck auf 447 Atmosphären gestiegen war. In einem anderen Fall,
der geschlossene Apparat eine Zeit lang der Einwirkung des Stromes
ausgesetzt worden war, erhielt man aus demselben beim Oeffnen e
Ventils dieselbe Gasmenge, wie im Voltameter während der Dauer
Versuches.

Wenn andere Beobachter[3]) das Gegentheil hiervon beobachteten,
liegt dies nur darin, dass sie Säulen anwandten, deren Elemente
geringe elektromotorische Kraft besassen, so dass die in denselben
in dem sauren Wasser sich bildende elektromotorische Kraft der Polari-
sation, welche in letzterem sich noch durch den höheren Druck steigerte,
die ursprüngliche elektromotorische Kraft völlig aufhob.

Ebenso gelang die Wasserzersetzung in sehr engen Röhren nicht,
in welchen zwei Platindräthe einander genähert waren, weil durch d
grossen Widerstand des Wassers im engen Rohre die Intensität so ver-
mindert wurde, dass alles gebildete Gas sich beim Entstehen wieder
löste[4]).

355 Gewöhnlich stehen die Volumina des auf elektrolytischem Wege
gewonnenen Sauerstoff- und Wasserstoffgases nicht in dem normalen
Verhältniss von 1 : 2. Ja in gewissen Fällen, z. B. bei Anwendung eines
Gemenges von 2 Maass Schwefelsäurehydrat und 1 Maass Wasser zur
Füllung der Zersetzungsapparate, kann jenes Verhältniss sich bis zu
1 : 3,5 steigern[5]).

---

[1]) Voigt, Neuestes Magazin, Bd. II, S. 555. 1800*. — [2]) Gassiot, Rep. of the Brit. Assoc. 1854. T. II, p. 39*; Jahresber. 1854. S. 533*. — [3]) Simon, Gilb. Ann. Bd. X, S. 297. 1802*. — [4]) Wilkinson und Sylvester, Nichols. Journ. Bd. XIV; Gilb. Ann. Bd. XXIII, S. 269. 1806*. — [5]) Faraday, Exp. Res. Ser. VII, §. 728. 1834*.

)iese Erscheinung ist einmal, freilich in geringerem Grade, bedingt die verschiedene Absorptionsfähigkeit des Wassers gegen die bei- ase, da der Absorptionscoefficient des Wasserstoffs in Wasser 0,0193, 's Sauerstoffs 0,04115 ist (bei 0° C.[1]).

'e kleiner bei gleicher Stromintensität die Elektroden sind, je r also die Dichtigkeit des Stromes an denselben ist, desto r ist die auf der Einheit ihrer Oberfläche entwickelte Menge iden Gase, desto geringer ist daher auch ihre Volumverminderung die Absorption. Denselben Einfluss der kleineren Oberfläche der oder anderen Elektrode und der Stromesdichtigkeit auf die nderung der secundären Processe bemerkt man auch bei den n die Wasserzersetzung begleitenden Erscheinungen. Man beob- daher an einer kleinen spitzen Elektrode viel leichter und bei viel geringeren Stromintensität eine Gasentwickelung als an einer lektrode. (Vergl. unter Anderen de la Rive §. 365.)

356

uch durch die Absorption durch die Elektroden selbst kann die der elektrolytisch entwickelten Gase verändert werden, so zuerst nge des Sauerstoffs bei platinirten Platinelektroden.

chliesst man ein Voltameter mit platinirten Platten in einen Strom- in, welcher einen starken Widerstand enthält, so erscheint in dem- der Wasserstoff viel später als der Sauerstoff; beim Oeffnen dauert n die Wasserstoffentwickelung noch eine Weile nach dem Auf- der Sauerstoffentwickelung fort.

n diesen Versuch schliesst sich auch die Erfahrung Schönbein's[2]) ss wenn man als negative Elektrode in gewöhnlichem Wasser frisch geglühten Platinschwamm, als positive Elektrode einen drath anwendet, die Wasserzersetzung bei einer Säule von nicht iftiger Wirkung sehr schwach ist; wenn man aber die Elektroden scht, die Wasserzersetzung viel stärker hervortritt.

ie Absorption des Wasserstoffs tritt sehr auffallend bei Anwendung alladiumelektroden hervor.

Vird ein Palladiumdrath als negative Elektrode in verdünnter felsäure verwendet, so nimmt er allmählich bis zum 936 fachen Volumens an Wasserstoff auf und dehnt sich dabei um 1,6 Proc. Länge oder 4,91 Proc. seines Volumens aus. Sein specifisches Ge- vermindert sich von 12,38 bis 11,79. Würde also die Volumver- ng des Drathes nur auf die Aufnahme des Wasserstoffs geschoben, re die Dichtigkeit des letzteren im Palladium gleich 1,74 bis lso nahe der des Magnesiums. Nach dem Austreiben des Wasser- durch Erhitzen bleibt das Volumen des Drathes dauernd kleiner,

---

Bunsen, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIII, S. 15 u. 24. 1855*. — ham, Compt. rend. T. LXVIII, p. 101*; Pogg. Ann. Bd. CXXXVI, S. 317.

als es vor der Aufnahme des Wasserstoffs war, seine Dichte nimmt dabei von 12,38 bis 12,12 ab. Bei jeder neuen Beladung mit Wasserstoff zieht sich der Drath nach dem Erhitzen weiter zusammen, so dass die Verkürzung bis auf nahe 6 Proc. der Länge steigen kann. Dabei nimmt aber die Absorptionsfähigkeit des Palladiums bis etwa ein Drittel ab. Die Cohäsion des mit Wasserstoff beladenen Palladiums, gemessen durch Zerreissen vermittelst verschiedener Belastungen ist nur 0,813 von der des reinen, die elektrische Leitungsfähigkeit ist 5,99, wenn die des reinen Palladiums 8,10, die des Kupfers 100 ist. Das mit Wasserstoff beladene Palladium soll stark magnetisch sein, während das reine sehr schwach magnetisch ist. (Indess könnte dieses Resultat sehr wohl davon herrühren, dass der Wasserstoff Theilchen von Eisenoxyd reducirte, die durch die Bearbeitung dem Palladium beigemengt waren.)

Das durch Palladium aufgenommene Wasserstoffgas reducirt schon im Dunkeln Eisenoxydsalze, rothes Blutlaugensalz, organische Substanzen, und verbindet sich ebenfalls im Dunkeln mit Chlor und Jod. Es scheint also activer zu sein, wie gewöhnliches Wasserstoffgas.

Ein Palladiumblech, in verdünnter Schwefelsäure als negative Elektrode verwendet, krümmt sich; die der positiven Elektrode zugekehrte Seite wird convex; sodann wird die Platte wieder gerade und krümmt sich nach der entgegengesetzten Seite.

Diese Erscheinungen rühren von der bedeutenden Absorption des Wasserstoffs durch das Palladium her, welche zuerst von Graham (L... nachgewiesen wurde.

Wird die Platte nach der ersten Krümmung aus der verdünnten Säure entfernt, abgespült, getrocknet und in einer Weingeistflamme erhitzt, so krümmt sie sich nach der entgegengesetzten Seite.

Bei dieser Elektrolyse färbt sich die Säure braun, so dass vielleicht ein Palladiumhydrür sich löst. (Bei Anwendung von Kali und Ammoniak ist das Hydrür nicht darzustellen, wie beim Tellur s. §. 353)[1]).

Bei wiederholtem Beladen mit Wasserstoff und Ausglühen wird die Platte dicker, aber ihre Querdimensionen nehmen ab, so dass also die bei dem Walzen des Bleches comprimirte Dimension sich ausdehnt, die anderen, welche hierbei gestreckt sind, sich zusammenziehen.

Es mag dahingestellt bleiben, ob sich bei diesen Versuchen eine wirkliche Verbindung des Palladiums mit Wasserstoff, eine Legirung des festen hypothetischen Hydrogeniummetalls bildet, oder ob die Erscheinung nur als eine gewöhnliche Absorption zu deuten ist (wie ja auch Wasser z. B. eine enorme Menge, das 1050 fache seines Volums, an Ammoniak aufzunehmen vermag).

Auch Nickel absorbirt als negative Elektrode viel Wasserstoff; indess wohl nur an der Oberfläche[2]).

---

[1]) Poggendorff, Monatsber. d. Berl. Akad. 15 Febr. 1869. S. 116*; Pogg. Ann. Bd. CXXXVI, S. 483*. — [2]) Raoult, Compt. rend. T. LXIX, p. 826. 1869*.

357

Der vorzüglichste Grund der Unregelmässigkeiten bei der Wasser-setzung liegt in den Modificationen, welche der Sauerstoff bei erleidet.

Ein freilich sehr kleiner Theil des abgeschiedenen Sauerstoffs findet h nämlich in dem entwickelten Gase als Ozon[1]), ein anderer Theil rbindet sich mit dem Wasser in der zersetzten Flüssigkeit zu Wasser-ffsuperoxyd.

Die Anwesenheit des Ozons im elektrolytischen Sauerstoff lässt sich rch die bekannten Reagentien nachweisen. Ein mit Jodkaliumkleister trichenes und befeuchtetes Papier bläut sich in demselben durch Ab-eidung von Jod. — Schüttelt man den Sauerstoff mit einer alkoholi-en Lösung von Guajakharz, so bläut sie sich; schüttelt man denselben Indigolösung, so wird sie unter Bildung von Isatin gebleicht. Bei vendung einer titrirten Indigolösung oder Jodkaliumlösung und timmung des frei gewordenen Jods kann man die Quantitäten Ozon sen, welche sich im elektrolytischen Sauerstoff finden.

Um bedeutende Mengen Ozon in letzterem zu erhalten, muss man verdünnte Schwefelsäure zweckmässig von einer bedeutenderen Con-tration wählen. Auch muss man sie möglichst kalt erhalten[2]).

So erhielt Soret[3]) in einem mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten sserzersetzungsapparat bei + 6°C. Sauerstoffgas, welches in 100 Cubik-timetern 0,00009 Gramm, bei — 13°3 bis — 6° C. solches, welches)027 Gramm Ozon enthielt. Aus verdünnter Chromsäure erhielt er einem nicht gekühlten Apparat in 100 Cubikcentimetern Sauerstoff 002, in einem auf 0°C. abgekühlten 0,00052 Gramm Ozon (durch rdation der arsenigen Säure zu Arsensäure bestimmt).

Bei der Elektrolyse von schwefelsaurem Wasser ($^1/_5$) zwischen nen drathförmigen Elektroden von Platin-Iridiumlegirung, und in äumigen, durch Eis und Kochsalz abgekühlten Zersetzungsgefässen ielt Soret[4]) bei getrennter Auffangung der Gase sogar Sauerstoff mit em Gehalt an Ozon von mehr als 2 Proc.

Ein Zusatz von Chromsäure oder Uebermangansäure vermehrt also Ozonmenge. So fand schon Baumert[5]) in Knallgas, welches durch Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure ($^1/_{10}$) erhalten war, 1 Milli-mm Ozon in 150 Litern, in solchem, welches aus Chromsäurelösung gestellt war, 1 Milligramm Ozon in 10 Litern Gas. — Jene Stoffe wer-dabei an der positiven Elektrode, an der der Sauerstoff erscheint, zu omoxyd und Manganoxyd reducirt, welche sich in der verdünnten wefelsäure lösen. — Kalihaltiges Wasser giebt dagegen kein Ozon. — Ganzen ist die Menge des Ozons stets sehr klein, und daher die Ver-

---

1) Erste Angabe über dasselbe, Schönbein, Pogg. Ann. Bd. L, S. 616. 1840*. — eidinger, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVIII, S. 64. 1853*. — 3) Soret, ı. Bd. XXV, S. 175 u. 263. 1854*; Pogg. Ann. Bd. XCII, S. 304*. — 4) Soret, . Ann. Bd. CXVIII, S. 623. 1863*. — 5) Baumert, Pogg. Ann. Bd. LXXXIX, 3. 1853*.

minderung des Volumens des Sauerstoffgases durch die Bildung desselben sehr gering. Auch wenn durch Erhitzen des Gases das Ozon zerstört, wird, ändert sich sein Volum nicht merklich, indem die etwaige Volum- änderung, welche das Ozon bei seiner Ueberführung in Sauerstoff erfährt gegen das Gesammtvolumen des Gases verschwindet.

Neben dem activen Sauerstoff würden sich nach Baumert in de durch den galvanischen Strom aus dem Wasser entwickelten Sauerst gase geringe Mengen einer Verbindung HO_3 befinden, die dadurch e kennbar wären, dass das Gas, wenn man es durch wasserfreie Phosph säure trocknet und sodann durch ein gleichfalls mit wasserfrei Phosphorsäure gefülltes Glasrohr leitet, letztere nicht verändert; w aber das Rohr an einer Stelle geglüht wird, es die Phosphorsäure jens dieser Stelle löst.

Bei den äusserst geringen Mengen des dem elektrolytischen Kn gase beigemengten veränderten Sauerstoffs ist die Entscheidung ü diese Frage sehr schwer, da sehr wohl auch noch geringe Mengen gleichzeitig mit dem activen Sauerstoff gebildeten Wasserstoffsuperox mit dem Gase mitgerissen werden könnten, die dann beim Glühen Wasser und Sauerstoff zerfielen.

358 Viel bedeutender als durch die Bildung des Ozons ist nach Mei dinger (l. c.) die Volumverminderung des Sauerstoffs in Folge des Au tretens von Wasserstoffsuperoxyd.

Um das in dem Wasser an der positiven Elektrode sich bilde Wasserstoffsuperoxyd nachzuweisen, trennt man zweckmässig die Flüssig keit in der Mitte durch eine poröse Thonwand, wie in dem Appar (Fig. 174, §. 304). Die Flüssigkeit an der positiven Elektrode vermag dann eine Lösung von übermangansaurem Kali zu bleichen; Guajak tinctur, Jodkaliumkleister vermag sie für sich nicht zu bläuen, wohl aber bei Zusatz von kleinen Mengen Blutkörperchen u. s. f.

Durch Erhitzen der Flüssigkeit an der positiven Elektrode erfolgt eine reichliche Sauerstoffentwickelung, indem sich dabei das Wasserstoff- superoxyd zersetzt, ebenso bei Zusatz von fein vertheiltem Platin. Auch dauert nach dem Oeffnen des Stromes die Entwickelung des Sauerstoffes an der positiven Platinelektrode noch längere Zeit fort, da die katalytische Wirkung des Platins gleichfalls die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds bewirkt.

Erhöhung der Temperatur verhindert die Bildung grosser Mengen von Wasserstoffsuperoxyd. Schaltet man daher in einen Stromkreis zwei Voltameter ein, deren eines durch ein Wasserbad auf 100° C. erhitzt ist, so ist in diesem der Sauerstoffverlust etwas kleiner, und die gesammte Gasmenge etwa um $2^1/_2$ Proc. grösser als in dem anderen kalt gehaltenen Voltameter. Indess bilden sich noch bei Erhitzung von verdünnter Schwefelsäure von 1,3 specif. Gew. auf 200° C. sowohl geringe Mengen von Ozon, als auch von Wasserstoffsuperoxyd.

Aus demselben Grunde erhält man in einem mit reinem Wasser
elches Spuren von Salzen enthält) gefüllten Voltameter etwas mehr
erstoff, als in einem gleichzeitig in den Stromkreis eingefügten mit
rdünnter Säure gefüllten, da sich in letzterem in Folge der besseren
itungsfähigkeit der Säure die Temperatur durch den Strom weniger
öht, als in jenem. Zugleich bewirkt auch die Anwesenheit der Säure,
s das gebildete Wasserstoffsuperoxyd beständiger ist und sich weniger
leicht durch die katalytische Wirkung der Platinelektroden zersetzt. Nach
Meidinger würde eine Säure vom specifischen Gewicht 1,4 am geeignet-
n sein zur Hervorbringung grosser Mengen Wasserstoffsuperoxyd. Im
ostigsten Fall kann der durch die Bildung dieses Körpers verursachte
lust an Sauerstoff bei einer Temperatur von 20° C. bis $^2/_3$ des berech-
n Gasvolumens betragen, bei niederen Temperaturen wohl noch mehr.
Vermehrung der Stromesdichtigkeit, also Vergrösserung der Inten-
und Verkleinerung der Oberfläche der positiven Platinelektrode ver-
rt die Menge des gebildeten Wasserstoffsuperoxydes so lange, als
t die dadurch bewirkte Temperaturerhöhung der Elektrode das ge-
ete Superoxyd wieder vernichtet. Dies liegt wohl darin, dass bei
r grösseren Stromesdichte das Superoxyd in derselben Zeit auch in
sserer Menge an der Platinelektrode erscheint, und so durch die
lytische Wirkung des Platins weniger schnell zerstört wird. Zugleich
rde indess auch hierbei der gebildete Sauerstoff in weniger innige
rührung mit dem Wasser kommen und unverändert entweichen. Es
ss also eine mittlere Stromesdichtigkeit geben, bei der das Wasser-
fsuperoxyd in grösster Menge sich bildet.

Vertheilt sich das Wasserstoffsuperoxyd in der verdünnten Säure
gelangt an die negative Elektrode, so kann es den dort auftretenden
sserstoff oxydiren, und sein Volumen gleichfalls vermindern. Wird daher
mit frischer Säure gefüllter Wasserzersetzungsapparat zugleich mit
m mit gebrauchter Säure gefüllten Apparat in denselben Stromkreis
gefügt, so erhält man in derselben Zeit aus ersterem mehr Wasser-
fgas, als aus letzterem. Je dichter der Strom an der negativen Elek-
le ist, desto weniger kommt das daselbst abgeschiedene Wasserstoffgas
dem Superoxyd in Berührung, desto kleiner ist also die Verringe-
g seines Volumens.

Das Verhältniss der aus verschieden concentrirter Schwefelsäure er-
tenen Mengen von Ozon und Wasserstoffsuperoxyd hat C. Hoffmann[1])
timmt. Er umgab einen Thoncylinder in einem Glase mit Kupfer-
iollösung, in welcher sich eine negative Elektrode befand. In dem
ncylinder befand sich eine positive Platinelektrode in gesäuertem
sser, in welchem ein mit einer Kältemischung gefüllter Glascylinder
nd. Auf den Thoncylinder war eine Glasglocke gekittet, aus welcher
mittelst eines Aspirators das elektrolytisch entwickelte Gas fortgeleitet

[1]) C. Hoffmann, Pogg. Ann. Bd. CXXXII, S. 607. 1867*.

und untersucht werden konnte. Die Mengen des Ozons in demselben
sowie des Wasserstoffsuperoxyds in der Flüssigkeit an der Elektro
wurden durch Abscheidung von Jod aus (angesäuerter) Jodkaliumlös
und Titrirung mittelst unterschweflichtsaurem Natron bestimmt. So
gab sich:

	Θ als Ozon	Θ als Wasserstoffsuperox
Destillirtes Wasser	Spur	0
40 Vol. Wasser 1 Vol. HSO_4	0,00004	0,00012
20 „ „ „ „	0,00028	0,00024
10 „ „ „ „	0,00036	0,00128
6 „ „ „ „	0,00040	0,00252
5 „ „ „ „	0,00044	0,00268
4 „ „ „ „	0,00040	0,00428

Es nehmen also die Ozonmengen mit wachsender Concentration
Säure bis zu der Säure mit 5 Vol. Wasser zu. Schneller wächst
Menge des activen Sauerstoffs im Wasserstoffsuperoxyd. Die Säure
20 Vol. Wasser liefert also fast gleiche Mengen Sauerstoff als Ozon
im Wasserstoffsuperoxyd.

359 Nach Schönbein würde sich die Bildung des Ozons und Wa
stoffsuperoxyds vielleicht dadurch erklären lassen, dass man annähme,
im Wasser befindliche, inactive, gewöhnliche Sauerstoff zerfiele bei
Elektrolyse in gleiche Hälften Ozon (Θ) und Antozon (⊕). Ein gr
Theil der beiden entgegengesetzten Sauerstoffmodificationen würde
bei ihrer Berührung mit einander sogleich nach ihrer Entbindung
gewöhnlichem Sauerstoff ausgleichen. Ein Theil des Ozons würde
gasförmig entweichen, ein gleicher Theil des Antozons sich mit
Wasser zu Wasserstoffsuperoxyd vereinen.

Für die Annahme von Schönbein könnte auch der Umstand s
chen, dass der Zusatz von Stoffen, welche mit Wasserstoffsuperoxyd
Berührung gebracht, dasselbe zerstören, ohne gleichzeitig auf das O
zerstörend einzuwirken, z. B. Chromsäure und Uebermangansäure,
der Elektrolyse der verdünnten Schwefelsäure die Ozonmenge verm

Nach dieser Annahme müssten die Mengen Ozon und Wasser
superoxyd, welche bei der Elektrolyse des Wassers auftreten, ein
äquivalent sein. Letztere sind aber nach Meidinger und Hoffm
sehr viel bedeutender. Um daher die Schönbein'sche Ansicht aufre
zu erhalten, müsste nachgewiesen werden, dass eine grosse Menge
Ozons durch irgend einen Grund nach seinem Entstehen wieder in
gewöhnlichen Zustand zurückgeführt würde.

Dass übrigens die Menge des bei der Elektrolyse des schwefelsaur
Wassers primär gebildeten Ozons viel bedeutender ist, als die des frei
abgeschiedenen, ergiebt sich aus der Menge des Silbersuperoxyds

ches man bei der Elektrolyse von schwefelsaurem Wasser an einer sitiven Elektrode von Silber erhält (vgl. §. 366).

Nach den bisherigen Erfahrungen würde der Verlust an Sauerstoff der Elektrolyse des sauren Wassers durch die Bildung des Ozons d Wasserstoffsuperoxyds vollständig erklärt werden können. Nach ndspaden [1]) soll indess der Verlust an Sauerstoff viel grösser sein, den gebildeten Mengen jener Körper entspricht, so dass er die Bildung einer neuen Sauerstoffverbindung vermuthet.

360 Man hat geglaubt, dass auch der durch den galvanischen Strom abschiedene Wasserstoff activ sei und besondere stärker reducirende nschaften besitze, als der gewöhnlich entwickelte (der aber nach späteren Capiteln ja auch eigentlich elektrolytisch abgeschieden ist). Osann [2]) fand, dass der aus verdünnter Schwefelsäure an einer elektrode erhaltene Wasserstoff schwefelsaures Silberoxyd reducirte, ein Gemisch von Eisenchlorid und rothem Blutlaugensalz bläute. e Angaben sind von anderen Physikern nicht bestätigt worden, ebennig die Angabe Osann's, dass eine negative Elektrode von platinir Platin nach ihrer Beladung mit Wasserstoff bei der Elektrolyse das bersalz reducire. Dagegen reducirt sowohl der elektrolytisch abgeiedene Wasserstoff, wie der durch Auflösung des Zinks in verdünnter re erhaltene (der auch einem elektrolytischen Processe seinen Urung verdankt), aus einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd das er in Form von weissen Nadeln, aus einer Lösung von Chlorsilber in moniak in Form eines grauen Niederschlages. Ebenso reducirt auch durch Zersetzung von Wasserdampf durch glühendes Eisen erhaltene sserstoff eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd [3]).

Eine concentrirte Lösung von schwefelsaurem Silberoxyd wird nicht ucirt, wohl aber eine solche mit drei Theilen Wasser verdünnte Lög. Während zur Reduction dieser Lösungen eine Einwirkung des sserstoffs bei höherem Druck erforderlich ist, wird essigsaures Silberyd durch denselben schon bei gewöhnlichem Druck reducirt [4]). Auch ecksilber wird in derselben Weise schwach reducirt.

Wenn man als negative Elektrode ein Stück Bunsen'scher Kohle rwendet, so fällt diese zuweilen nach dem Gebrauch Silberlösungen t schwarzer Farbe. Indess schon beim Glühen derselben in gewöhnhem trocknem Wasserstoff zeigt sie nach dem Erkalten dasselbe Verlten. Diese Erscheinungen rühren nach Magnus [5]) nur von einem halt der Kohle an Schwefeleisen, schwefelsaurem Eisenoxyd und an isenoxyd her, welche letzteren durch das Wasserstoffgas zu Schwefel-

[1]) Rundspaden, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CLX, S. 306. 1870*. — [2]) Osann, gg. Ann. Bd. XCV, S. 311*; Bd. XCVI, S. 510. 1855*, Bd. XCVII, S. 327. 56*. — [3]) Brester, Arch. néerland de Sciences exactes 1866. T. I, p. 296*; chives N. S. T. XXVIII, p. 60, 1866*, — [4]) Becketoff, Ann. d. Chem. u. Pharm. CX, S. 312. 1859*. — [5]) Magnus, Pogg. Ann. Bd. CIV, S. 555. 1858*.

eisen und metallischem Eisen reducirt werden, und so das Silber aus seinen Lösungen ausfällen.

Wie sehr vorsichtig man bei diesen Versuchen verfahren muss, zeigt auch folgendes Experiment von von Babo. Wurde ganz reines Wasserstoffgas durch den ringförmigen Raum zwischen zwei concentrisch in einander geschobenen Glasröhren geleitet, zwischen denen beständig elektrische Entladungen stattfanden (indem die Enden des inducirten Drathes eines Inductionsapparates mit Stanniolbelegungen verbunden wurden, welche die äussere Oberfläche der äusseren und die innere Fläche der inneren Glasröhre bedeckten, vergl. im Capitel Induction); so zeigte das hindurchgegangene Gas durchaus keine anderen Eigenschaften, wie gewöhnliches Wasserstoffgas. Sobald aber das Gas vor dem Durchleiten durch eine, wenn auch sorgfältig gereinigte Röhre von vulcanisirtem Kautschuk hindurchgegangen war, war es beim Austreten durch den Apparat übelriechend und reducirte Silberlösungen; jedenfalls in Folge der Bildung von Schwefelverbindungen.

Auch Jamin [1]) hat versucht, einen Unterschied zwischen dem direct aus Zink, Wasser und Schwefelsäure und dem elektrolytisch abgeschiedenen Wasserstoff nachzuweisen. Beide Arten Wasserstoff wurden unter einer Glocke aufgefangen, welche durch Wasser abgesperrt war, das eine kleine Menge Salpetersäure enthielt.

Sodann wurde ein Platindrath in die Gase hineingestellt, dessen unteres Ende in der Sperrflüssigkeit sich befand. In Folge des galvanischen Stromes zwischen dem in der Sperrflüssigkeit befindlichen, und dem mit Wasserstoff bekleideten Theil des Platins entwickelte sich an dem letzteren Sauerstoffgas, welches sich mit dem Wasserstoffgas verband. Der zugleich an dem im Wasser befindlichen Theile des Platins entwickelte Wasserstoff wurde durch die im Wasser befindliche Salpetersäure oxydirt. Der elektrolytische Wasserstoff wurde hierdurch zum grossen Theil absorbirt; der gewöhnliche nicht. — Indess kann dieser Unterschied sehr wohl durch die Beimengungen von Kohlenwasserstoff und Schwefelwasserstoff u. s. f. bedingt sein, welche der aus Zink entwickelte Wasserstoff meist enthält, und welche sein elektromotorisches Verhalten am Platin wesentlich ändern können. — Dass auch der elektrolytische Wasserstoff nicht völlig absorbirt wird, liegt darin, dass durch die Salpetersäure im Wasser die Polarisation der in der Sperrflüssigkeit befindlichen Theile des Platindrathes durch den daselbst entwickelten Wasserstoff nicht ganz aufgehoben wird, wodurch allmählich der galvanische Strom zwischen den verschiedenen Theilen des Drathes in der Flüssigkeit und an ihrer Oberfläche aufhört.

Wenn Crova [2]) endlich bemerkte, dass Wasserstoff, der sich an Quecksilber als negativer Elektrode in verdünnter Säure entwickelt, das-

[1]) Jamin, Compt. rend. T. XXXVIII, p. 443. 1854* auch Brunner, Mitthl. der naturf. Gesellschaft in Bern 1864, Nro. 555, S. 17*; s. ferner Osann, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XCII, S. 20. 1864*. — [2]) Crova, Mondes T. V, p. 210*.

elbe positiv elektromotorisch gegen reines Quecksilber macht, gewöhnicher Wasserstoff, der durch dasselbe geleitet wird, aber nicht, so kann ieser Unterschied auch wohl nur in der Reinigung der Oberfläche des ecksilbers und somit in der innigeren Berührung desselben mit dem Wasserstoff bei der Elektrolyse beruhen.

Kehrt man nach dem Durchleiten eines Stromes durch in Voltameter die Richtung desselben um, so verbinden sich lie jetzt an den Elektroden ausgeschiedenen Gase mit den chon daselbst vorhandenen. 361

Je grösser die eine oder andere Elektrode ist, desto stärker tritt ie Wiedervereinigung hervor, desto kleiner wird also nach der Umkrung des Stromes die an der betreffenden Elektrode ausgeschiedene menge.

Als daher de la Rive als Elektroden einen bis auf seine Spitze in e Glasröhre eingeschmolzenen Platindrath (eine sogenannte Wollaon'sche Spitze) und eine sorgfältigst gereinigte Platinplatte verwente, erhielt er:

I. Platte negativ 100 Cubikcentimeter Wasserstoff,
Drath positiv 50 „ „ Sauerstoff,
und nach der Umkehrung des Stromes:
II. Drath negativ 41 Cubikcentimeter Wasserstoff,
Platte positiv 16 „ „ Sauerstoff.

Hier hatte sich also ein Theil des Sauerstoffs mit dem auf der Platte ndensirten Wasserstoff verbunden.

Bei der umgekehrten Verbindung verschwindet schon bei der ersten hliessung ein Theil des an der grossen positiven Elektrode in geringer ichtigkeit abgeschiedenen Sauerstoffs unter Bildung von Wasserstoffperoxyd; das Verhältniss der Gase an beiden Elektroden ist hier schon icht das richtige. Bei Umkehrung des Stromes wird dann die Wasserstoffmenge verringert, da sich ein Theil derselben auf Kosten des Wasserstoffsuperoxydes oxydirt. — So erhielt de la Rive[1]):

I. Platte positiv 8 Cubikcentimeter Sauerstoff,
Drath negativ 20 „ „ Wasserstoff,
und nach der Umkehrung des Stromes:
II. Drath positiv 10 Cubikcentimeter Sauerstoff,
Platte negativ $15^1/_2$ „ „ Wasserstoff,

Wendet man eine Elektrode von Platinschwamm einer anderen von latinblech gegenüber an, so wird beim ersten Durchleiten des Stromes in Theil des am Schwamm auftretenden Gases absorbirt, und es dauert ne Zeit, bis an demselben Gasblasen sich entwickeln. Beim Umkehren er Stromesrichtung ist dann in Folge der katalytischen Wirkung des

[1]) De la Rive, Archives de l'Electricité T. I, p. 201, 1841*; Pogg. L. LIV, S. 381*.

Schwammes die an demselben erscheinende Gasmenge bedeutend verringert [1]).

362 Leitet [2]) man in schneller Aufeinanderfolge, etwa mit Hülfe eines Inductionsapparates, Ströme von entgegengesetzter Richtung durch ein Voltameter, so wächst die in einer gegebenen Zeit entwickelte Menge des Knallgases nicht proportional der Anzahl der Ströme, da sich die an derselben Elektrode nacheinander erscheinenden Gase Sauerstoff und Wasserstoff stets wieder mit einander verbinden. Je grösser die Oberfläche der Elektroden ist, desto vollständiger geschieht diese Wiedervereinigung, und desto weniger Gas erhält man; so namentlich auch bei Anwendung von Platinschwamm-Elektroden.

Hat eine als negative Elektrode dienende Platinelektrode längere Zeit vor dem Einsenken in der Luft gestanden, so vergehen oft einige Secunden, ehe der Wasserstoff erscheint, da erst der an ihr condensirte Sauerstoff oxydirt werden muss. Als positive Elektrode angewandt, lässt sie sogleich den an ihr entwickelten Sauerstoff entweichen. An ganz vollkommen gereinigten Platinplatten bemerkt man gerade das Gegentheil; es erscheint sogleich Wasserstoffgas, erst nach einigen Secunden Sauerstoffgas. De la Rive [3]) nimmt zur Erklärung dieser Erscheinungen an, auf der Oberfläche des Platins bilde sich eine dünne Oxydschicht. Es scheint aber dies doch nicht unbedingt nöthig, da die bisher betrachteten Erscheinungen alle durch die auf den Platten condensirten Gasschichten und die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd und Ozon erklärbar sind.

363 Fängt man die bei der Elektrolyse des schwefelsauren Wassers in dem Apparat, Fig. 173 §. 303, erzeugten Gase in einer über beide Platinelektroden gestülpten Glasglocke auf, und lässt sie längere Zeit mit dem Wasser in Berührung, so bemerkt man bald eine Abnahme ihres Volumens, selbst wenn sie nicht unmittelbar mit den Platinplatten in Berührung kommen, sondern von diesen noch durch eine Schicht Wasser getrennt sind. Dies findet selbst bei Benutzung von schwefelsaurem Wasser von 1,3 specif. Gewicht statt, welches verhältnissmässig sehr wenig Knallgas löst [4]). — Zuweilen geschieht diese Resorption schon, wenn nach Aufhebung des Stromes noch einzelne Sauerstoffblasen sich an der positiven Elektrode entwickeln [5]). Zum Gelingen dieses Versuches muss indess die Oberfläche der Elektroden vollkommen gereinigt sein, z. B. durch Waschen mit Schwefelsäure, Kalilauge, Wasser und starkes Glühen.

Bei Anwendung von platinirten Platinplatten geschieht die Resorption viel schneller.

---

[1]) E. Becquerel, Archives T. I, p. 393. 1841*. — [2]) De la Rive, Compt. rend. T. IV, p. 835. 1837*; Pogg. Ann. Bd. XLI, S. 153*. — [3]) De la Rive, Pogg. Ann. Bd. LIV, S. 387. 1841*. — [4]) Jacobi, Pogg. Ann. Bd. LXX, S. 105. 1847*. — [5]) Poggendorff, Pogg. Ann. Bd. LXX, S. 201. 1847*.

Unter Explosion [1]) findet die Wiedervereinigung der Gase statt, wenn man eine Säule von 50 Elementen zu ihrer Entwickelung benutzt, und Elektroden folgende Metalle verwendet:

Positive: Platin, negative: Platin, Kohle, Eisen, Blei,
" Blei, Eisen, " Platin oder Kohle.

Die Explosion findet nicht statt, wenn man Elektroden verwendet von:

Positive: Platin, negative: Kupfer, Zink, amalg. Zink,
" Eisen, " Blei oder Messing,
" Blei, " Eisen,

wenn die positive Elektrode aus einem den Sauerstoff absorbiren-Stoff, Kupfer, Zink, Kohle besteht.

Ist das Wasser im Voltameter nicht sauer, und besteht die positive aus Platin, die negative aus Platin, Kohle, Eisen, Kupfer, so ver- sich bei fortdauerndem Strom die Gase langsam oberhalb der Elek-, während sich unten das Wasser noch zersetzt, so dass die Glocke ein gleiches Gasvolum enthält.

Die Ursache dieser allmählichen Wiedervereinigung der Gase ist die -dation des Wasserstoffs durch das gleichzeitig gebildete Wasserstoff-peroxyd und Ozon, sowie die katalytische Wirkung der Elektroden, -che bei platinirtem Platin besonders stark hervortritt. Vielleicht -chte noch die durch die starken Ströme bewirkte Temperaturerhöhung r Elektroden die Wiedervereinigung der Gase befördern.

Enthält das zwischen Platin- oder Goldelektroden elektrolysirte -asser Luft, so verbindet sich der Stickstoff derselben mit einem Theil an der positiven Elektrode gebildeten Ozons zu Untersalpetersäure d Salpetersäure, welche sich in dem umgebenden Wasser lösen, und bei -rührung mit dem an der negativen Elektrode auftretenden Wasserstoff -mmoniak bilden können. Völlig durch Auskochen von Luft befreites -asser giebt, wie Bucholz, Gruner und Davy nachgewiesen, niemals -artige Erscheinungen [2]), welche frühere Beobachter zu dem Glauben -anlassten, dass die Elektricität aus dem Wasser eine Säure und Basis -den könnte [3]). Diese Meinung wurde auch häufig dadurch hervorge-fen, dass das elektrolysirte Wasser kleine Mengen von Salzen enthielt, -lche gleichfalls durch den Strom zersetzt wurden. Schon in Achat-chern oder Glasröhren, oder bei Mengung mit Feldspath und Beryll -mmt das Wasser genügende Mengen von diesen scheinbar unlöslichen -offen auf, um an den Elektroden die aus ihrer Zersetzung hervorgehen- 364

[1]) Bertin, Compt. rend. T. XLV, p. 820. 1857*; Pogg. Ann. Bd. CII, S. 635. 57*. — [2]) Bucholz, Gilb. Ann. Bd. IX, S. 452. 1801*; Davy, Phil. Trans. 1807, 1*; Gilb. Ann. Bd. XXVIII, S. 1*; Gruner, Gilb. Ann. Bd. XXIV, S. 85. 1806*. — Pfaff, Gilb. Ann. Bd. VII, S. 519. 1801*; Simon, Gilb. Ann. Bd. VIII, S. 36. 801*; Arnim, ibid. S. 182*; Desormes, Ann. de Chim. et de Phys. T. XXXVII, 303*; Gilb. Ann. Bd. IX, S. 28. 1801*, auch Nicholson, Carlisle, Pacchiani, Brugna-lli u. Andere.

den Säuren und Basen abzuscheiden. In Gypsgefässen nimmt die Menge jener Stoffe wegen der leichteren Löslichkeit des Gypses bedeutend zu, während Wasser in reinen Goldbechern elektrolysirt nur die reinen Gase Wasserstoff und Sauerstoff giebt[1]. — Wird der Wasserzersetzungsapparat bei der Elektrolyse durch eine thierische Membran oder Fleisch in zwei Abtheilungen getheilt, so geben die in den thierischen Geweben enthaltenen Salze (Chlornatrium) stets zu Säure- und Alkalibildung Veranlassung.

365 Sind dem Wasser brenzliche Oele beigemengt, so entsteht durch Einwirkung der bei der Elektrolyse entwickelten Gase auf dieselben an der negativen Elektrode Kohlenwasserstoff, an der positiven Kohlenoxydgas[2].

Ist Ammoniak im Wasser enthalten, so bildet sich an der positiven Elektrode Stickstoff, auch wohl Salpetersäure, indem das Ammoniak durch den daselbst ausgeschiedenen Sauerstoff oxydirt wird.

Enthält das Wasser Schwefelkohlenstoff, so oxydirt er sich an der positiven Elektrode zu Kohlensäure und Schwefelsäure, und giebt an der negativen Schwefelwasserstoff und Kohlenwasserstoff[3]. Ein Stück Selen und Schwefel, um welches der als negative Elektrode dienende Platindrath gewickelt ist, verbindet sich nach **Magnus**[4] mit dem Wasserstoff zu Selenwasserstoff und Schwefelwasserstoff, welche einen gelben oder rothen Niederschlag von Selen oder Schwefel absetzen. Aehnlich giebt Schwefelpulver, welches in saurem Wasser suspendirt ist, an der negativen Elektrode Schwefelwasserstoff, an der positiven Schwefelsäure[5].

Setzt man zu dem der Elektrolyse unterworfenen sauren Wasser einfache, nicht zersetzbare Körper, z. B. Chlor, Brom, Jod, so vereinigen sie sich mit dem an der negativen Elektrode abgeschiedenen Wasserstoff zu Chlor-, Brom-, Jodwasserstoff[6], und man bemerkt an jener Elektrode keine oder nur eine sehr schwache Gasentwickelung. — Hat sich so im Chlorwasser Chlorwasserstoffsäure gebildet, so wird nachher auch diese zersetzt, und es erscheint allmählich wieder Wasserstoff an der negativen Elektrode. An der positiven Elektrode bildet sich dann auch Ueberchlorsäure.

Bromwasser und Jodwasser geben nur Bromsäure und Jodsäure, nicht aber die höheren Verbindungsstufen mit dem Sauerstoff[7].

Enthält das Wasser Salpetersäure oder Uebermangansäure, so wird auch durch diese der Wasserstoff unter Bildung von Untersalpetersäure oder von Manganoxydhydrat, welches sich bei Gegenwart von Schwefelsäure in der umgebenden Flüssigkeit löst, und unter zugleich stattfinden-

---

1) **Davy**, l. c. — 2) **Hisinger** u. **Berzelius**, Gilb. Ann. Bd. XXVII, S. 296. 1807*. — 3) **Becquerel**, Compt. rend. T. LVI, p. 237. 1863*. — 4) **Magnus**, Pogg. Ann. Bd. XVII, S. 521. 1829*. — 5) **Becquerel**, l. c. — 6) E. **Becquerel**, Archives T. I, p. 381*. — 7) **Riche**, Compt. rend. T. XLVI, p. 348. 1858*.

r Entfärbung zu Wasser oxydirt. Je concentrirter jene Säuren sind, sto geringer wird die Gasentwickelung.

Mischt man dem der Elektrolyse unterworfenen Wasser unlösliche lfate, Carbonate, Arseniate, z. B. faserigen Malachit u. s. f. bei, so wer- n sie an der negativen Elektrode durch den *in statu nascendi* auftre- nden Wasserstoff reducirt.

Bringt man gelbes chromsaures Bleioxyd auf eine Platinplatte, s in destillirtem Wasser als negative Elektrode dient, so wird Chrom- ure frei, die zur positiven Elektrode geht, und blutrothes zweibasisch romsaures Bleioxyd (?) bleibt an der negativen Elektrode. Dieselbe rkung hat eine Zinkplatte, auf die man das gelbe Salz schüttet [1]).

Auch die in verdünnten Säuren sonst unlöslichen, ziemlich gut enden Verbindungen des Eisens mit Schwefel, $Fe_7 S_8$ (erhalten durch hen von Schwefelkies oder Zusammenschmelzen von Schwefel und en), sowie krystallisirter Schwefelkies, nierenförmiger Wasserkies, ahlkies werden als negative Elektroden in verdünnter Schwefelsäure er nur bei Verbindung mit einem Stück Zink in denselben) unter wefelwasserstoffentwickelung gelöst. Dagegen leitet derber Schwefel- s und krystallisirter Strahlkies nicht; sie werden auch nicht gelöst [2]).

Auch die in Schwefelammonium unlöslichen, aus sauren Lösungen rch Schwefelwasserstoff gefällten Schwefelmetalle, ebenso die natür- en Schwefelkupferverbindungen und Bleiglanz werden bei Combination t Zink zu einem Element in verdünnten Säuren oder als negative ektrode durch den elektrolytischen Wasserstoff vollständig zu Metall lucirt.

Wendet man bei der Elektrolyse des reinen oder schwefelsauren 366 assers statt der Gold- und Platinelektroden, Platten aus leichter oxy- rbaren Metallen als positive Elektroden an, so werden dieselben durch n auftretenden ozonisirten Sauerstoff oxydirt.

Senkt man z. B. in reines Wasser oder verdünnte Schwefelsäure lberdräthe als Elektroden, so wird der positive Drath schwarz durch ldung von Silbersuperoxyd [3]). Enthält das Wasser geringe Beimen- ngen von Salzen, so löst sich daselbst ein wenig Silber durch die eichzeitig mit dem Sauerstoff abgeschiedene Säure und gelangt so all- ählich an die negative Elektrode, wo es sich in dendritischen Formen nd Nadeln ansetzt.

Eine positive Bleielektrode bedeckt sich ebenso mit Bleisuperoxyd. alladium läuft als positive Elektrode in schwach schwefelsaurem Wasser hwarz an. Es bildet sich Palladiumsuperoxyd, $Pb O_2$. Osmium liefert enso Osmiumsäure, $Os O_4$, Thallium schwarzes Trioxyd; Ruthenium

[1]) Becquerel, Compt. rend. T. LXIII, p. 5. 1866*. — [2]) Meidinger, Dingl. rn. Bd. CXLVIII, S. 360. 1858*. — [3]) Ritter, Gilb. Ann. Bd. II, S. 82. 1799*. —

oxydirt sich, Osmiumiridium löst sich als positive Elektrode in Natronlösung auf[1]. — Auch Gold oxydirt sich als positive Elektrode zu Goldhydroxyd (Au_2O_3, 3HO).

Durch die Bildung von Superoxyden kann man indirect die Menge des Ozons bestimmen, die sich bei der Elektrolyse von schwefelsaurem Wasser vom specif. Gewicht 1,1 bildet. Die Menge des an einer positiven Elektrode von Silber gebildeten Superoxydes, sowie die Menge des an der positiven Elektrode durch die Einwirkung der Schwefelsäure gelösten, eventuell an der negativen Elektrode niedergeschlagenen Silbers entsprechen unter — 10° dem an ersterer abgeschiedenen Ozon. Wasserstoffsuperoxyd wird in der Säure in so geringer Menge gebildet, dass es nicht in Betracht kommt. Ueber 10° kann auch der gewöhnliche, insofern auftretende Sauerstoff die positive Silberelektrode oxydiren[2].

Kupferplatten geben an der positiven Elektrode gar kein Gas, sondern überziehen sich mit schwarzem Kupferoxyd, welches sich nur schwer in der umgebenden Säure auflöst. Bleiplatten überziehen sich in reinem Wasser mit Bleioxyd, in schwefelsaurem mit schwefelsaurem Bleioxyd[3]. Antimonplatten bedecken sich mit Suboxyd. Ein Stück Kohle als positive Elektrode oxydirt sich unter Entwickelung von Kohlensäure und Kohlenoxydgas. Ein Stück wasserfreies Bleioxyd, erhalten durch Erhitzen von salpetersaurem Bleioxyd, bedeckt sich als negative Elektrode in Wasser, welches $^1/_{100}$ Natron enthält, mit Bleisuperoxydhydrat[4].

In allen diesen Fällen, wenn man z. B. in den Stromkreis zugleich mehrere Voltameter mit Kupfer-, Zink- und Platinelektroden einschaltet, bleibt die entwickelte Wasserstoffmenge vollkommen die gleiche; ein Beweis, dass diese Erscheinungen nur secundär sind, und die Stoffe der Elektroden auf den reinen Vorgang der Elektrolyse keinen Einfluss haben[5].

Der bei der Elektrolyse abgeschiedene Wasserstoff verbindet sich auch zuweilen mit der negativen Elektrode. Besteht dieselbe aus Antimon, so bildet sich braunschwarzer Antimonwasserstoff, besteht sie aus Tellur, so bildet sich Tellurwasserstoff, welcher sich in dem umgebenden Wasser mit rother Farbe löst. Kommt die Lösung sodann mit dem an der positiven Elektrode ausgeschiedenen Sauerstoff oder Wasserstoffsuperoxyd in Berührung, so wird der Wasserstoff zu Wasser oxydirt, und das Tellur scheidet sich in braunen Flocken, untermischt mit metallglänzenden Blättchen[6] aus, welche man früher fälschlich für Tellurwasserstoff[7] ansah (vgl. auch §. 353).

Die Bildung anderer Wasserstoffverbindungen, von Platin, Gold, Silber, Kupfer, Zink, Zinn u. s. f., hat sich nicht bestätigt.

---

[1]) Wöhler, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXLVI, S. 263, 375. 1868*. — [2]) Rundspaden, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CLI, S. 306. 1870*. — [3]) Wernicke. Pogg. Ann. Bd. CXLI, S. 114. 1870*. — [4]) Poggendorff, Pogg. Ann. Bd. LIV, S. 358. 1841*. — [5]) Faraday, Exp. Res. Ser. VII, §. 808 u. flgde. 1834*. — [6]) Magnus, Pogg. Ann. Bd. XVII, S. 521. 1829*. — [7]) Ritter, Münch. Denkschr. 1808. S. 210; Davy, Phil. Trans. 1810. p. 27*; Gilb. Ann. Bd. XXXVII, S. 49*.

367 Auch Elektroden von edlen Metallen werden bei der Elektrolyse des Wassers verändert.

Als Brugnatelli[1] **vermittelst zweier Golddräthe den Strom einer Säule durch saures Wasser leitete, schwärzte sich namentlich die negative Elektrode, so dass er die Bildung eines Goldhydrürs vermuthete. In Natronwasser wurden beide Elektroden schwarz.**

Ebenso fand Poggendorff[2], wenn er vermittelst seiner Wippe (siehe das Cap. Polarisation) Ströme in derselben Richtung in schneller Aufeinanderfolge durch ein Voltameter mit Platinplatten leitete, dass sich entsprechend die Platte, an der der Wasserstoff erschien, mit pulverförmigem Platin bedeckte.

Leitet man nach de la Rive[3] schnell ihre Richtung wechselnde Ströme, die etwa durch einen Inductionsapparat erzeugt werden, durch ein Voltameter mit Elektroden von Platinblech, so bedecken sich letztere allmählich mit pulverförmigem Platin. — Schneller als Platin werden Gold- oder Palladiumelektroden verändert, von denen die ersteren sich mit feiner gelbbraunen, letztere mit einer bläulichen pulverigen Schicht bedecken. In Knallgas hineingebracht, bewirken die mit solchen Ueberzügen versehenen Platten augenblicklich eine Detonation (bei Gold erst bei einer Temperatur von 50° C.). Unter dem Polirstahl nehmen dieselben wiederum völlig den Metallglanz an. Elektroden von Kupfer, Silber, Blei verhalten sich ähnlich.

De la Rive schreibt diese Desaggregation der Metalle einer abwechselnden Oxydation und Reduction derselben durch die unmittelbar nach einander an ihnen erscheinenden Gase Sauerstoff und Wasserstoff zu. Da indess auch bei gleichgerichteten Strömen, und zwar namentlich an der negativen Elektrode, dieselbe Erscheinung beobachtet wird, so scheint die Zertheilung der Elektroden einer eigenen mechanischen Wirkung des Stromes zugeschrieben werden zu müssen, wie sie sich auch z. B. beim Uebergang der Elektricität aus Platinspitzen in den fast luftleeren Raum der Geisler'schen Röhren (vergl. das Capitel Induction) beobachten lässt.

Die Platinplatten, welche in verdünnter Schwefelsäure, Salpetersäure, Essigsäure, Weinsäure, in Lösungen von Alkalisalzen als positive Elektrode gedient haben, erlangen dadurch die Fähigkeit, die langsame Verbrennung des Knallgases zu Wasser, viel schwächer auch die Verbindung von Stickoxyd und Wasserstoff oder Stickstoff und Wasserstoff einzuleiten. Als negative Elektrode erlangen sie diese Eigenschaft viel schwächer. Sie bewahren sie selbst nach dem Abwaschen mit Wasser, Abtrocknen und schwachem Glühen und nach längerem Verweilen in sauren und alkalischen Lösungen. Geringe Beimengungen, namentlich von ölbildendem

---

[1] Brugnatelli, Journ. de Phys. T. LXII, p. 309. 1806*; Gilb. Ann. Bd. XXIII, S. 194*. — [2] Poggendorff, Pogg. Ann. Bd. LXI, S. 605. 1844*. — [3] De la Rive, Compt. rend. T. IV, p. 835. 1837*; Bibl. univ. T. XIV, p. 375; Pogg. Ann. Bd. XLI, S. 156*; Bd. XLV, S. 421*.

Gas und auch von Kohlensäure, Schwefel- und Phosphorwasserstoff, Schwefelkohlenstoff und Aether zum Knallgase verzögern die Wirkung. Dieselbe scheint nur durch eine Reinigung der Platten von den ihnen anhängenden Oberflächenschichten vermittelst der Elektrolyse bedingt zu sein, da man den Platten die gleiche Eigenschaft auch durch mechanische Reinigung ertheilen kann. Gold- und Platinplatten verhalten sich ähnlich [1]).

368 Sehr eigenthümliche Erscheinungen beobachtet man bei der Zersetzung von Wasser oder Salzlösungen unter Anwendung einer Elektrode von Quecksilber.

Diese Erscheinungen sind zuerst von Henry [2]), Hellwig [3]) und von Gerboin [4]) beobachtet worden.

Die einfachste Form, in der sie sich darstellen, ist wohl folgende:

Bringt [5]) man einen Tropfen Wasser auf reines Quecksilber, welches mit dem negativen Pol der Säule verbunden ist, und taucht in das Wasser einen als positive Elektrode dienenden Drath, so zieht sich der Tropfen zusammen, und seine Form nähert sich mehr als vorher der Kugelgestalt. Kehrt man aber die Pole um, so breitet sich der Tropfen auf dem Quecksilber aus. Legt man auf den Wassertropfen eine an einer Wage hängende Metallplatte, durch welche der Strom in den Tropfen geleitet wird, so hebt und senkt sich dieselbe bei entsprechend wechselnder Stromesrichtung. — Der Grund hiervon liegt allein darin, dass im ersten Fall durch den am Quecksilber aus dem Wasser elektrolytisch abgeschiedenen Wasserstoff die stets etwas oxydirte Oberfläche desselben völlig metallisch wird, und sich so die Adhäsion des Wassers an das Quecksilber vermindert, im zweiten Fall der am Quecksilber erscheinende Sauerstoff des Wassers die Oberfläche des Quecksilbers oxydirt, und die Adhäsion des Wassers dadurch zunimmt. — Dass dies Phänomen ganz secundär ist, und durchaus nicht direct mit der Bewegung der Elektricität zusammenhängt, ersieht man daraus, dass es sich sehr gut ganz ohne Anwendung der Elektricität hervorbringen lässt [6]).

Bringt man z. B. in den Wassertropfen auf dem Quecksilber ein Krystallkörnchen von unterschweflichtsaurem Natron, so wird hierdurch die Oberfläche des Quecksilbers, wie durch den elektrolytischen Wasserstoff, desoxydirt, und die Zusammenziehung des Wassertropfens tritt ein. Dagegen wird durch Hinzufügen von Chromsäure zum Wasser das Quecksilber oxydirt, es belegt sich mit einer Schicht von Quecksilberoxydul und Chromoxyd, und eine Ausbreitung des Tropfens zeigt sich demgemäss.

---

[1]) Faraday, Exp. Res. Ser. VI, 1834*. — [2]) Henry, Nichols. Journ. Bd. IV, S. 223; Gilb. Ann. Bd. VI, S. 370. 1800*. — [3]) Hellwig, Gilb. Ann. Bd. XXXII, S. 289*. — [4]) Gerboin, Ann. de Chim. T. XLI, p. 196*; Gilb. Ann. Bd. XI, S. 340. 1801*. — [5]) Erman, Gilb. Ann. Bd. XXXII, S. 261. 1809*. — [6]) Paalzow, Pogg. Ann. Bd. CIV, S. 419. 1858*.

Bringt man einen Quecksilbertropfen in verdünnte Schwefelsäure, d verbindet ihn mit dem positiven Pol der Säule, so breitet er sich gen die in die Schwefelsäure zur Seite des Tropfens gesenkte negative ektrode hin aus, indem er sich dort mit einer Schicht von Oxydul erzieht. Das letztere verbindet sich mit der Schwefelsäure zu schwefelgrem Salz; die Oxydhülle bricht, die Oberfläche des Quecksilbers wird ank, und es zieht sich wieder zusammen, um durch Bildung einer uen Oxydhülle sich wieder auszudehnen u. s. f. Dabei geräth das ecksilber in regelmässige Oscillationen. Zugleich finden Wirbel in r Säure statt, welche von der negativen Elektrode zum Quecksilber, d von da auf beiden Seiten zur Elektrode zurückfliessen.

Ganz ähnliche Wirbel [1]) erhält man auch ohne Anwendung des galnischen Stromes, wenn man z. B. neben Quecksilber, welches sich unter rdünnter Schwefelsäure befindet, ein Stückchen doppeltchromsaures Kali gt. Das Quecksilber verlängert sich gegen den Krystall unter Oxyion, springt wieder zurück, und das Wasser geräth in Wirbel.

Giesst man in ähnlicher Weise auf Quecksilber einen Tropfen Salpetersäure (mit 1 Vol. Wasser), so breitet er sich aus, indem er die ecksilberoberfläche oxydirt. Taucht man aber einen Eisendrath durch e Säure in das Quecksilber, so zieht sich dieselbe zusammen, indem an durch den zwischen Eisen und Quecksilber entstehenden Strom an tzterem Wasserstoff entwickelt wird, und seine Oberfläche sich reinigt.

Uebergiesst man Quecksilber eine Linie hoch mit Kochsalzlösung, nd bringt darauf einen kleinen Krystall von Kupfervitriol, so wird, enn man einen Drath von Eisen (Kupfer, Blei oder Wismuth) durch ie Salzlösung in das Quecksilber taucht, seine Oberfläche (durch den ntwickelten Wasserstoff) blank, und der Vitriolkrystall geräth in wirelnde Bewegungen. Er löst sich dann viel schneller, als ohne den Drath, ndem die bei seiner Auflösung ihn umgebende Lösung durch den Strom eständig zersetzt und entfernt wird, und das Kupfer derselben zum ecksilber, die Säure und der Sauerstoff zum Drath sich wenden [2]).

369

Man rechnete diese Erscheinungen, welche nur secundär durch die ydirenden und reducirenden Wirkungen der durch den Strom abgeschienen Bestandtheile des Wassers hervorgerufen sind, früher unmittelbar zu n directen Wirkungen des Stromes, legte ihnen deshalb grosse Wichtigit bei und verfolgte sie nach allen Richtungen. Die vielen in dieser ziehung angestellten Versuche, bei denen man die Elektroden in verhiedener Weise neben Quecksilbertropfen eintauchte, haben jetzt durch re einfache Erklärung viel von ihrer Bedeutung verloren. Es genüge shalb, nur noch die folgenden in ihrer äusseren Erscheinung intersanten, auf dieselben Ursachen zurückzuführenden Experimente zu erihnen.

---

[1]) Paalzow, l. c. — [2]) Runge, Pogg. Ann. Bd. VIII, S. 107. 1826*. Aehnliche scheinungen auch Bd. XV, S. 95*; Bd. XVI, S. 304; Bd. XVII, S. 472*.

Füllt [1]) man eine horizontale Glasröhre von $^1/_2$ Linie Weite mit saurem Wasser und bringt in die Mitte einen etwa 3 bis 4 Linien langen Quecksilbertropfen, so breitet er sich beim Hindurchleiten des Stromes gegen die negative Elektrode hin aus. Das saure Wasser drängt sich zwischen die Wände der Röhre und das Quecksilber. Beim Oeffnen des Stromes tritt das Quecksilber zum Theil wieder zurück. Lässt man den Strom länger geschlossen, so rückt das Quecksilber immer mehr gegen die negative Elektrode vor, und zieht sich von der positiven, wo es blank bleibt, zurück. Es platzt dann auch die Oxydschicht an der Seite des Quecksilberfadens gegen die negative Elektrode hin, wenn sie eine gewisse Dicke erreicht hat, und das Quecksilber springt zu einem Tropfen zusammen, der aber jetzt der negativen Elektrode näher liegt als vorher. Dann beginnt das Spiel von Neuem u. s. f. So wandert das Quecksilber allmählich zur negativen Elektrode, während das Oxyd am Glase hängen bleibt.

Füllt [2]) man entsprechend ein Uförmiges Rohr, dessen Schenkel resp. 0,5 und 0,1 Zoll Durchmesser haben, mit Quecksilber, giesst auf dieses in dem engeren Schenkel Wasser und berührt das Quecksilber im weiteren Schenkel mit dem positiven, das Wasser im engeren mit dem negativen Leitungsdrath, so steigt das Quecksilber in letzterem, da seine Oberfläche sich oxydirt, und nicht mehr wie vorher die Capillardepression zeigen kann. — Es ist kein Grund vorhanden, hierin den Beweis dafür finden zu wollen, dass die Capillaritätserscheinungen durch Elektricität bedingt seien.

Bringt [3]) man ebenso in concentrirter Schwefelsäure zwischen zwei mit den Polen der Säule verbundene Platindräthe einzelne Quecksilbertropfen, so oxydiren sie sich an der Seite der negativen Elektrode und dehnen sich gegen dieselbe aus, runden sich dagegen durch den auf ihnen abgeschiedenen Wasserstoff auf der Seite der positiven Elektrode unter Reduction ihrer oberflächlichen Oxydhülle ab. Ist die Oxydschicht auf der ersten Seite sehr dick geworden, wird sie von der Säure in schwefelsaures Salz verwandelt und bricht, so zieht sich der Tropfen wieder zusammen. Ist dabei die Reibung an dem Boden des Gefässes bedeutend, so schreitet er gegen die negative Elektrode vor, dehnt sich wieder aus und gelangt so zuletzt bis zur Elektrode, die er amalgamirt. Ist der Boden des Gefässes glatt, oder der Tropfen gross, so bewahrt sein Schwerpunkt seine Lage, und der Tropfen geräth nur in Oscillationen.

Bringt man in eine Salzlösung einen Quecksilbertropfen von 2 bis 3 Centimeter Durchmesser, stellt etwa 1 Centimeter von seinem Rande einen

---

[1]) Erman, l. c. — [2]) Draper, Phil. Mag. [3] T. XXVI, p. 185. 1845*; Pogg. Ann. Bd. LXVII, S. 284*. — [3]) Herschel, Phil. Trans. 1824. p. 162*; Ann. de Chim. et de Phys. T. XXVIII, p. 280; Pfaff, Schweigg. Journ. Bd. XLVIII, S. 190. 1826*; Nobili, Bibl. univ. T. XXXV, p. 261; Schweigg. Journ. Bd. LIV, S. 40. 1828*; vgl. auch Sérullas, Ann. de Chim. et de Phys. T. XXXIV, p. 192 und Davy, Phil. Trans. T. XV. p. 135. Auch Wright, Phil. Mag. [4] Vol. XIX, p. 129. 1860*.

atindrath als negative und dicht über dem Centrum seiner Oberfläche ne zweite Platinspitze als positive Elektrode auf, so wird der Tropfen xydirt und dehnt sich aus, bis er den negativen Drath berührt. Dann ient der Tropfen aber als negative Elektrode, die Oxydschicht auf ihm ird reducirt, er zieht sich wieder zusammen und dehnt sich wieder aus . s. f. Der Tropfen geräth so in regelmässige Schwingungen, die ihn der Form eines Sternes mit wechselnder Richtung der Strahlen erscheinen lassen.

In engen Röhren von $^1/_4$ Zoll Durchmesser bleibt das Quecksilber als ositive Elektrode unter einem als negative Elektrode dienenden Platindrath nbeweglich, indem es sich oxydirt. Bei umgekehrter Verbindung reinigt ch seine Oberfläche durch den daran abgeschiedenen Wasserstoff, und ümmt sich, während das Wasser zwischen das Glas und Quecksilber ingt. Steht der positive Platindrath nur $^1/_4$ Linie von der Oberfläche s Quecksilbers ab, so steigt seine Oberfläche bei der Krümmung bis m Drath hinauf, indem seine Oberfläche blank wird und sich abrundet. wie es den Drath berührt hat, fällt es wieder hinab, indem jetzt auch e Oberfläche im anderen Schenkel oxydirt wird. Dann steigt es wieder nauf u. s. f., so dass das ganze Quecksilber in der Röhre in lebhafte cillationen geräth.

Giesst man in die Biegung eines 6 bis 9 Linien weiten Uförmigen asrohres [1]) reines Quecksilber, auf dieses in beiden Schenkeln des Rohs verdünnte Schwefelsäure oder Wasser, und senkt in letztere Platinler Golddräthe, die mit den Polen der Säule verbunden sind, so dient s Quecksilber in dem mit dem positiven Pol verbundenen Schenkel als egative Elektrode. Es entwickelt sich an demselben Wasserstoff und bleibt blank. Zugleich tanzen Sägespäne, die in dem Wasser darüber ertheilt sind, auf und ab. In dem anderen Schenkel, wo das Quecklber als positive Elektrode dient, oxydirt es sich, seine Oberfläche wird acher, und es findet keine Bewegung der Sägespäne statt. Sowie man en Platindrath in letzterem Schenkel bis auf das Quecksilber senkt, ufen alle Sägespäne plötzlich zum Berührungspunkte hin, und hängen ch an den Drath. Hebt man den Drath aus dem Quecksilber, so fliehen lötzlich wieder die Späne nach allen Seiten.

370 Senkt man an den Rändern einer grösseren, unter einer Salzlösung, B. von Glaubersalz befindlichen Quecksilbermasse oder über zwei Punkn ihrer Oberfläche zwei mit den Polen der Säule verbundene Platinäthe so in die Salzlösung ein, dass die Spitzen der Dräthe ein wenig er der Oberfläche des Tropfens sich befinden, so oxydirt sich ebenso r Tropfen an dem der negativen Elektrode zunächst liegenden Theil iner Oberfläche, welchen wir, da er in dem Tropfen als positive Elekde dient, mit dem Buchstaben P bezeichnen wollen. Es gehen dann

[1]) Gerboin, l. c.

von diesem Punkt Strömungen auf der Oberfläche des Tropfens zu dem Punkt *N* der Oberfläche zunächst dem positiven Drath aus, und die Salzlösung geräth in Wirbel [1]). Von Punkt *N* gehen auch Ströme aus, aber schwächere, welche ganz verschwinden, wenn sich das gebildete Oxyd bis zum Punkt *N* ausbreitet, welche aber hervortreten, wenn man diese Ausbreitung hindert, indem man eine Glasplatte zwischen *P* und *N* bis auf die Oberfläche des Quecksilbers hinabsenkt und so das von *P* ausgehende Oxyd auffängt. — Wenn man die positive Elektrode sehr nahe bis an das Quecksilber bringt, und die negative entfernter steht, so dass also die Dichtigkeit des Stromes an ersterer bedeutender ist, und sich das metallische Radical des Salzes, z. B. Natrium unter der Elektrode in *N* in grösserer Dichtigkeit ausscheidet, oder auch, wenn man auf irgend eine Weise Natrium in das Quecksilber hineinbringt, so sind die von *N* ausgehenden Strömungen bedeutender. Ist viel Natrium im Quecksilber, so verschwinden allmählich die von *P* kommenden Ströme immer mehr. — Das Natrium kann man hierbei direct in das Quecksilber bringen, oder auch nur den positiven Drath in dasselbe für kurze Zeit senken, wo dann der Strom an dem jetzt als negative Elektrode dienenden Quecksilber genügende Mengen Natrium ausscheidet. — Zusatz von Kalium, Barium, Zink, Blei, Antimon ertheilen dem Quecksilber dieselbe Eigenschaft wie Natrium; nicht aber Kupfer, Gold, Silber. Es sind also nur die Metalle wirksam, welche elektropositiver sind als Quecksilber.

Es sind hier offenbar wiederum die Abscheidungen von Oxyd auf der einen, von Natrium auf der anderen Seite, welche die Oberflächen des Quecksilbers ändern, und durch ihre gegenseitigen Einwirkungen, sowie ihre Einflüsse auf die Adhäsionsverhältnisse der Oberfläche des Quecksilbers die Bewegungen veranlassen. Beide Stoffe breiten sich von den Punkten *N* und *P* aus, indem ihre Bildung fortschreitet; das Natrium vielleicht auch dadurch, dass das gebildete Natriumamalgam stark positiv gegen das umgebende Quecksilber ist, und die zwischen beiden entstehenden Ströme daher stets unter Zerstörung des gebildeten Amalgams aus der Lösung Natrium in den umliegenden Quecksilberschichten abscheiden. Das Amalgam wird zugleich auch durch den Einfluss des Wassers oxydirt, und muss daher in grösserer Dichtigkeit gebildet werden, um diesem Einflusse zu widerstehen. Je nachdem es sich nun weiter oder weniger weit ausbreiten kann, ohne hierdurch zersetzt zu werden, wird die Strömung vom Punkt *N* oder *P* weiter um sich greifen. — Mit dem Elektromagnetismus [2]) haben diese Strömungen durchaus nichts zu thun.

Hat sich auf dem Quecksilber um den Punkt *P* herum eine Oxydschicht gebildet, und senkt man den negativen Poldrath am Punkt *P* in das Quecksilber ein, so dient seine ganze Oberfläche jetzt als negative

[1]) Siehe Citat 3 auf S. 544. — [2]) Schweigger, Schweigg. Journ. Bd. XLVIII. S. 324. 1826*.

ktrode. Die Oxydschicht wird reducirt, und die Oberfläche wird
nk.

Lösungen von Salzen, welche statt des Natriums andere positive
talle, Kalium u. a. abscheiden, verhalten sich ebenso, Salze, die nega-
re Metalle abscheiden, Kupfer und Silbersalze, geben die Strömung
Punkte N nur am Anfang der Erscheinung oder gar nicht, dagegen
l die mit der Bildung der Oxydschicht vom Punkt P ausgehende
egung.

Ein Metallgemisch von Zinn, Blei, Wismuth unter Zuckerlösung ge-
olzen, giebt ebenfalls Ströme vom Punkte N aus, bei Zusatz von
phorsäure auch den Strom vom Punkte P.

Dass man mit Hülfe des Inductionsstromes der Ruhmkorff'schen
le oder einer Magnetelektrisirmaschine dieselben Phänomene erzeu-
kann, ist selbstverständlich. Der Oeffnungsstrom hat hierbei in
der Plötzlichkeit der chemischen Ausscheidungen eine grössere
kung als der Schliessungsstrom [1]).

Analog verhält sich nach Gore [2]) auch geschmolzenes Wismuth 371
Zinn, welches mit einer Schicht von geschmolzenem Chlorzink oder
Cyankalium bedeckt ist. Die geschmolzene Salzmasse bewegt sich
der negativen zur positiven Elektrode im ersteren, umgekehrt im
ten Falle.

Lässt man ebenso auf geschmolzenem Cadmium, Blei, Zinn ein Stück-
Cyankalium schmelzen, und dient das Metall als negative Elektrode,
rend die positive in das geschmolzene Salz taucht, so bemerkt man
Ausbreitung des letzteren von der positiven Elektrode aus. — Auch
das Verhalten der Quecksilbertropfen in Lösungen hat Gore viele
uche angestellt, die den schon oben mitgetheilten analog sind.

Diese Bewegungen können sogar zur Entstehung von Tönen Ver-
ssung geben. Gore [3]) umgab z. B. in einem kreisförmigen Gefässe von
oder Guttapercha eine kreisförmige Masse von Quecksilber von 1 bis
ll Durchmesser mit einem Ringe von Quecksilber von $^1/_8$ bis $^1/_4$ Zoll
te. Das Ganze wurde etwa $^1/_2$ Zoll hoch mit einer nicht allzu con-
rirten Lösung von Cyankalium [besser noch einer Lösung von 1 Thl.
silber und 10 Thln. Kalihydrat in 132 Thle. wässeriger Blausäure
] bedeckt, und sodann die mittlere Quecksilbermasse mit dem posi-
n, die ringförmige Masse mit dem negativen Pol einer Säule (zwei
ve'schen Elementen) verbunden. Sogleich zeigten sich scharfe Er-
ngen und Windungen auf dem Ringe, die sich gegen die Mitte des

[1]) Vergl. Daniell, Compt. rend. T. LXIV, p. 599. 1867*; hierüber Quincke,
. Ann. Bd. CXXXI, S. 150. 1867*. — [2]) Gore, Phil. Mag. [4] Vol. XIX, p. 149.
. — [3]) Gore, Phil. Mag. [4] Vol. XXII. p. 555. 1861; Vol. XXIV. p. 401
408. 1862*; Stokes, ibid. p. 404*.

Gefässes hinbewegten und zugleich zur Bildung eines Tones Veranlassung gaben, der bald aufhörte, indess bei zeitweiliger Umkehrung des Stromes und nachheriger Wiederherstellung seiner Richtung wieder hervortrat. Mit Zunahme des Widerstandes des Schliessungskreises bei mehreren kleineren Elementen wurden bei sonst gleichen Verhältnissen die Schwingungen breiter, der Ton tiefer; ebenso wenn in den Schliessungskreis eine Inductionsspirale eingeschaltet war; sie wurden enger, der Ton höher, wenn dieselbe mit einer in sich geschlossenen, zweiten Spirale umgeben wurde. Gore glaubt hieraus ableiten zu können, dass der galvanische Strom aus elektrischen Vibrationen oder successiven Impulsen bestehe.

Es liegt indess viel näher, die Erscheinungen in der Weise zu deuten, dass, wenn durch die elektrolytischen Processe die Adhäsionsverhältnisse zwischen dem Quecksilber und dem Elektrolyt geändert werden, und das Quecksilber dadurch seine Gestalt verändert, der Leitungswiderstand des Schliessungskreises sich vermehrt. Je grösser hierbei die Verminderung der Stromintensität ist und je schneller sie erfolgt, desto schneller wird das Quecksilber seine frühere Gestalt wieder annehmen, desto schneller werden die Vibrationen erfolgen; so also wenn der Gesammtwiderstand des Schliessungskreises klein ist; ferner in dem Fall, dass bei der Veränderung des Widerstandes in Folge der Bewegung des Quecksilbers Inductionsströme im Schliessungskreise auftreten, die dem ursprünglichen Strom gleichgerichtet sind, wodurch seine Schwächung langsamer erfolgt. Eine die Inductionsspirale umgebende geschlossene Nebenspirale vermindert diese Wirkung und so erfolgen die Schwingungen schneller. Die analogen Verhältnisse ergeben sich dann auch beim Einlegen eines Eisenkernes in die Inductionsspirale u. s. w.

372 Die bei den anorganischen Verbindungen studirten Gesetze der Elektrolyse lassen sich unmittelbar auf die elektrolysirbaren organischen Verbindungen übertragen. Demnach geben die Verbindungen der organischen Säuren mit den Alkalien an der negativen Elektrode 1 Aeq. Alkalimetall, welches mit dem Lösungswasser sich in 1 Aeq. Wasserstoff und 1 Aeq. Alkali umsetzt, eventuell auch reducirend auf das organische Salz wirkt. An der positiven Elektrode scheidet sich 1 Aeq. Sauerstoff und die mit 1 Aeq. des Alkalimetalls verbundene Säuremenge als Anhydrid aus, welche sich indess zum Theil mit dem Lösungswasser verbindet, zum Theil durch den Sauerstoff, welcher im activen Zustande austritt, oxydirt wird. Es entstehen so eine Anzahl rein secundärer Producte, die überdies je nach der Dichtigkeit des angewandten Stromes, der Concentration und Temperatur der angewandten Lösungen sehr verschieden in Quantität und Qualität sein können. Diese secundären Erscheinungen haben mit dem eigentlichen elektrolytischen Processe selbst nichts zu thun und sind für den physikalischen Vorgang nicht entscheidend.

Wir erwähnen deshalb nur kurz einige der wesentlichsten Resultate auf diesem Gebiete und behalten die dem Zweck des Werkes entsprechende Schreibweise in elektrolytischen Aequivalenten der Gleichförmigkeit halber auch hier bei.

Für die Salze der Fettsäurereihe hat zuerst Kolbe [1]) die Vorgänge bei der Elektrolyse studirt. Er benutzte eine durch einen porösen Thoncylinder in zwei Abtheilungen getheilte Zersetzungszelle. Auf den Thoncylinder war eine Glasglocke mit Gasleitungsrohr aufgekittet. Da es hier nur auf die chemischen Zersetzungsproducte ankam, hatte die gewöhnliche und elektrische Diffusion keinen wesentlich störenden Einfluss. Wir schliessen an die Erfahrungen von Kolbe die Ergebnisse der sonstigen Versuche auf diesem Gebiete.

Ameisensaures Kali, $K + O + C_2HO_3$, giebt nach Brester [2]) und Bourgoin [3]) an der positiven Elektrode durch die secundäre Oxydation des abgeschiedenen Säureanhydrids Kohlensäure, eventuell auch Sauerstoff. Bei Gegenwart von kaustischem Kali wird die Kohlensäure absorbirt.

Essigsaures Kali, $K + O + C_4H_3O_3$, giebt nach Kolbe an der positiven Elektrode Essigsäure, Kohlensäure, Ameisensäure und deren Verbindungen mit Methyl, Dimethylgas (Aethylwasserstoff $2 C_2H_3$), sowie auch Aethylen [4]).

Diese secundären Producte sollen nach Bourgoin wesentlich in alkalischen Lösungen auftreten.

Baldriansaures Kali, $K + O + C_{10}H_9O_3$, giebt nach Kolbe Baldriansäure, Kohlensäure und Valyl (Dibutyl $2 C_8H_9$).

Bei weiterer Fortführung der Elektrolyse wird letzteres zu Ditetrylgas (Isobutylen C_8H_8) und Wasser oxydirt [5]).

---

[1]) Kolbe, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIV, S. 236. 1847*. — [2]) Brester, Archiv. néerland. des Sciences exactes 1866. T. I, p. 296*; Archives N. S, T. XXVIII, p. 60. 1866*. — [3]) Bourgoin (Ann. de Chim. et de Phys. [4] T. XIV, p. 157, 430. 1868*; T. XXI, p. 264. 1870*; T. XXII, p. 361. 1871*) hat eine Reihe von Lösungen von organischen Salzen und Säuren elektrolysirt. Der Apparat bestand aus einem graduirten Rohr, welches an seinem unteren Ende von einer kleinen Oeffnung von 0,3 bis 0,4mm Durchmesser durchbohrt und oben durch einen Kautschukkork geschlossen war, durch den eine Glasröhre zur Ableitung der entwickelten Gase und ein fast capillarer Heber zum Ablassen von Proben der Flüssigkeit und endlich ein als positive Elektrode dienender Platindrath ging. Das Rohr stand in einem zweiten, so dass bei Füllung beider Röhren mit je 30 Cubikcent. Flüssigkeit das Niveau im äusseren Rohr etwas höher war, als im inneren. In ersterem befand sich die positive Elektrode. Den Lösungen wurden während des Versuchs mehrere Male Proben von je 5 Cubikcent. zur Analyse entnommen. Indess möchte die Mischung der an den Elektroden veränderten Flüssigkeiten bei diesem Apparat durchaus nicht völlig vermieden und nicht sicher sein, ob die Bestandtheile der genommenen Proben auch den ganzen durch die Elektrolyse abgeschiedenen Mengen der Ionen proportional sind, welche sich allmählich durch die Flüssigkeit diffundiren. Deshalb dürfte sich die Erscheinung der ungleich schnellen Wanderung der Ionen, die für einfachere Verbindungen quantitativ ganz sicher festgestellt ist, aus diesen Versuchen nicht mit genügender Sicherheit ergeben. — [4]) Kolbe, Journ. f. prakt. Chem. N. Folge Bd. IV, S. 46. 1871*. — [5]) Nach Brester besteht das an der positiven Elektrode abgeschiedene Gasgemenge aus 52,9 Vol. Kohlensäure, 37,4 Vol. Isobutylen und 9,7 Vol. Sauerstoff; ein Verhältniss, welches jedenfalls mit der Stromesdichtigkeit sich ändern kann.

Capronsaures Kali, $K + O + C_{12}H_{11}O_3$, in concentrirter Lösung elektrolysirt, liefert an der positiven Elektrode nach **Brazier** und **Gossleth**[1]) analog Diamyl ($2 C_{10} H_{11}$).

Oenanthylsaures Kali, $K + O + C_{14}H_{13}O_3$, giebt ebenso nach denselben Dicaproyl ($2 C_{12} H_{13}$).

Im Allgemeinen bildet sich also durch die Elektrolyse des Salzes einer der Fettsäurereihe angehörigen Säure $C_{n+2} H_{n+2} O_4$ an der positiven Elektrode durch die secundäre Oxydationswirkung des gleichzeitig abgeschiedenen Sauerstoffs derselbe Körper $C_n H_{n+1}$, welcher auch durch Behandeln des Jodids des Alkoholradicals $C_n H_{n+1} J$ mit Zink erhalten wird. Die Zersetzung geht bei völliger Reinheit nach der Formel $M + (C_{2n} H_{2n-1} O_3 + O) = M + (2 CO_2 + C_{2(n-1)} H_{2n-1})$ vor sich.

373 Bei der Elektrolyse der Salze der mehrbasischen Säuren $n Me + (n O + S)$ treten die entsprechenden Erscheinungen ein; die primäre Zersetzung geht ganz nach der normalen Formel vor sich. Das Salz zerfällt in 1 Aeq. Metall, Me, und an der positiven Elektrode erscheint das damit verbundene elektronegative Radical $O + \frac{1}{n} S$. Das abgeschiedene Säureanhydrid verbindet sich theils mit dem Lösungswasser, theils wird es wieder secundär, je nach der Stromesdichtigkeit und Concentration der Lösung mehr oder weniger durch den gleichzeitig abgeschiedenen Sauerstoff oxydirt.

Bei Salzen zweibasischer Säuren gestaltet sich der Process nach der Formel:

$$M + (\frac{1}{2} C_{2n} H_{2m} O_p + O) = M + 2 CO_2 + \frac{1}{2} (C_{2(n-2)} H_{2m} O_{p-6}).$$

Hierüber sind namentlich von **Kekulé** Versuche angestellt worden.

Bernsteinsaures Natron in einem dem **Kolbe**'schen ähnlichen Apparat elektrolysirt, giebt an der negativen Elektrode Natron und Wasserstoff; durch secundäre Wirkung des Natriums auf das Wasser; an der positiven Kohlensäure[2]) und Aethylen[3]). Bei weiterer Zersetzung erscheint dann auch Sauerstoff.

$Na + O + \frac{1}{2} C_8 H_4 O_6$ zerlegt sich in Na, welches mit dem Lösungswasser H und NaO giebt, und $\frac{1}{2} C_8 H_4 O_6 + O$, welche in $2 CO_2$ (Kohlensäure) und $C_2 H_2$ (welches Aethylen bildet) zerfallen.

Fumarsaures Natron bildet in Folge der Einwirkung des an der negativen Elektrode secundär gebildeten Wasserstoffs Bernsteinsäure, an der positiven Kohlensäure und Acetylen.

$Na + O + \frac{1}{2} C_8 H_2 O_6$ giebt an der negativen Elektrode Na, welches theils mit dem Lösungswasser H und NaO Bernsteinsäure bildet, theils auf das gelöste Salz einwirkt und liefert. An der positiven Elektrode

[1]) **Brazier** u. **Gossleth**, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXV, S. 265. 1850*. — [2]) **Kolbe**, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXIII, S. 244. 1860*. — [3]) **Kekulé**, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXXI, S. 79. 1864*; vgl. auch **Bourgoin**, l. c.

t sich aus der Säure und dem gleichzeitig abgeschiedenen Sauerstoff ensäure und Acetylen. $\frac{1}{2} C_8 H_2 O_6 + O = 2 CO_2$ (Kohlensäure) und (welches Acetylen bildet).

Aehnlich verhalten sich die Salze der isomeren Maleinsäure.

Brommaleinsaure Salze scheinen nach Kekulé analog an der iven- Elektrode Bromacetylen zu geben, welches sich indess mit n Theil des Sauerstoffs weiter zu Bromwasserstoff und Kohlenoxyd irt. —

Benzoesaures Kali liefert nach Brester an der positiven Elek- Benzoesäure und Sauerstoff. Nach Bourgoin wird auch weiter s Kohlensäure, Sauerstoff, Kohlenoxyd, bei Zusatz von Kali auch ylen gebildet. Zugleich ist ein Geruch nach Bittermandelöl bemerk- Phenyl bildet sich nicht.

Zimmtsaures Natron liefert nach Brester durch die secundäre ation eines Theiles der Zimmtsäure an der positiven Elektrode rmandelöl und Kohlensäure.

Milchsaures Kali liefert nach Kolbe (l. c.) Kohlensäure und ıyd; nach Brester an der positiven Elektrode etwa nur halb so Gas, als an der negativen, es enthält viel Kohlensäure neben wenig stoff. Auch scheidet sich eine harzige Masse ab.

Aepfelsaures Kali giebt an der positiven Elektrode nur $^2/_3$ so Gas, als an der negativen; es besteht aus Kohlensäure, Sauerstoff, enoxyd und aus einer flüchtigen Säure. Allmählich bräunt sich die Lösung (Brester und Bourgoin).

Itaconsaures Kali giebt in ganz concentrirter Lösung an der ven Elektrode Kohlensäure und Allylen, sowie auch Acrylsäure und leicht schmelzbare, nicht flüchtige Säure [1]).

Weinsaures Kali giebt an der positiven Elektrode einen Absatz loppelt weinsaurem Kali, ausserdem Kohlensäure, Kohlenoxyd, Sauer- bei Zusatz von Kali Aethylenhydrür (Bourgoin).

Saures oxalsaures Kali liefert durch die Oxydation der Oxal- an der positiven Elektrode neben Sauerstoff noch Kohlensäure [2]). —

Aetherschwefelsaures Kali. Die Lösung wurde von Hittorf §. 302) elektrolysirt. In der Lösung an der positiven Elektrode e Kali und Schwefelsäure bestimmt. Nach Abzug der dem ersteren alz entsprechenden Menge Schwefelsäure fanden sich noch 2 Aeq. efelsäure zu viel. Das Salz ist also $K + (C_4 H_5 O . SO_3 + SO_3 + O)$.

Guthrie [3]) hat dasselbe Salz in einem durch einen Thoncylinder in Abtheilungen getheilten Gefäss elektrolysirt.

An der negativen Elektrode wurde Wasserstoff frei, Kali trat auf. nd die positive Elektrode aus Platin, so wurde die Lösung sauer

---

1) Carstanjen und Aarland, Journ. f. pract. Chem. Neue F. Bd. IV. S. 376. 1871* ach einer Originalmittheilung. — 2) Auch Daniell und Miller, Phil. Trans. p. 57*; Pogg. Ann. Bd. LXIV, S. 27*. — 3) Guthrie, Ann. der Chem. u. . Bd. XCIX, S. 64. 1856*.

und Sauerstoff sowie Zersetzungsproducte des Aethyls, Aldehyd, Kohlensäure, entwichen. An einer amalgamirten Zinkplatte bildete sich eine nicht leitende Haut, die Guthrie als aus ätherschwefelsaurem Zinkoxyd bestehend ansieht, die aber nach Hittorf wahrscheinlich gebildet war, indem aus dem Thoncylinder, welcher die negative Elektrode enthielt, Kali zur positiven Elektrode diffundirte und dort aus dem gebildeten ätherschwefelsauren Zinkoxyd Zinkoxydhydrat abschied.

Amyloxydschwefelsaures Kali giebt nach Guthrie entsprechend an der positiven Elektrode Sauerstoff, Baldriansäure und Schwefelsäure. Amyloxydphosphorsaures Kali giebt ebenso Baldriansäure und Phosphorsäure.

Chlorkohlenunterschwefelsaures (trichlormethylschweflichtsaures) Kali giebt nach Kolbe[1]) zuerst am negativen Pol keinen Wasserstoff, sondern Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure. Sind diese Säuren in grösserer Quantität gebildet, so entsteht am negativen Pol Wasserstoff, am positiven bilden sich Octaëder von überchlorsaurem Kali. Diese Zersetzung geschieht nach der Formel:

$$KO + C_2Cl_3S_2O_5 + 12\,O = K, OClO_7 + 2\,SO_3 + 2\,CO_2 + 2Cl$$

374 Die Hydrate der organischen Säuren für sich leiten meist ziemlich schlecht, so z. B. die fetten Säuren, und zwar um so schlechter, je höher sie in der Reihe stehen. Sie sollten analog ihren Salzen in 1 Aeq. Wasserstoff an der negativen und in 1 Aeq. Sauerstoff und den damit verbundenen Säureantheil an der positiven Elektrode zerfallen, wobei wiederum verschiedenartige secundäre Processe auftreten können, also das abgeschiedene Säureanhydrid wieder Wasser aufnimmt und sich mehr oder weniger oxydirt u. s. f. —

Concentrirte Ameisensäure giebt an der positiven Elektrode bei wenig dichten Strömen (zwischen Platinblechelektroden) nach Brester (l. c.) ein Gemisch von 2 Vol. Kohlensäure und 1 Vol. Sauerstoff, bei sehr dichten Strömen (zwischen Platindrathelektroden) ein Gemisch von 4 Vol. Kohlensäure und 1 Vol. Sauerstoff (ähnlich auch Bourgoin l. c.).

Concentrirte Essigsäure, Buttersäure und Valeriansäure leiten schlecht, geschmolzene Palmitin- und Stearinsäure, sowie geschmolzene Benzoesäure leiten gar nicht.

Verdünnte Essigsäure giebt an einer positiven Platinelektrode reinen Sauerstoff, ebenso gelöste Benzoesäure, wobei zuweilen die negative Elektrode sich mit einem am Licht verschwindenden dunklen Ueberzuge bedeckt (Brester und Bourgoin). Einen ähnlichen Ueberzug (von Platinhydrür?) giebt nach Brester Weinsäure, die an beiden Elektroden gleiche Aequivalente Sauerstoff und Wasserstoff abscheidet. Nach Bourgoin giebt sie an der positiven Elektrode Kohlensäure, wenig Kohlenoxyd und Sauerstoff; etwas Aethylwasserstoff; in der Lösung ist

---

[1]) Kolbe, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIV, S. 236. 1847*; vgl. auch Bunge, Elektrolysen von Mercaptanen u. Sulfoverbindungen. Berl. chem. Ber. Bd. III, S. 911. 1870.

ısigsäure. Gelöste Zimmtsäure giebt an der negativen Elektrode n dreimal so grosses Volumen Gas, als an der positiven, wo dasselbe ıs Kohlensäure und Sauerstoff besteht. Zugleich concentrirt sich die ösung daselbst und Zimmtsäurekrystalle scheiden sich aus (Brester).

Verdünnte Milchsäure giebt an der positiven Elektrode etwa iebenmal weniger Gas, als an der negativen; ersteres besteht aus 1 Vol. Kohlensäure und 4 Vol. Sauerstoff (Brester). Gesättigte Oxalsäure-ösung giebt nach Brester an der positiven Elektrode 2 Vol. Kohlen-äure und 1 Vol. Sauerstoff, welche zusammen die Hälfte des an der nega-iven Elektrode abgeschiedenen Gasvolums ausmachen. Wird in der 'rove'schen Kette die Salpetersäure durch eine concentrirte Lösung von xalsäure ersetzt, so bildet sich durch die reducirende Wirkung des 'asserstoffs Ameisensäure. Kohlensaures Wasser, welches durch einen rom von Kohlensäure gesättigt erhalten wird, liefert ebenfalls in der rove'schen Kette Ameisensäure [1]). Phtalsäure scheidet sich aus ihrer ösung, sowie bei der Elektrolyse ihrer Salze fast ganz unverändert an r positiven Elektrode ab. Gallussäure und Pyrogallussäure oxy-ren sich dabei und geben Kohlensäure und Kohlenoxyd neben frei ent-eichendem Sauerstoff (Bourgoin).

Versuche, vermittelst eines Quecksilbertropfens auf befeuchtetem Morphin und Cinchonin beim Hindurchleiten des Stromes die hypo-etischen Radicale Morphinium u. s. f. zu erhalten, gaben nur nega-ive Resultate [2]). Ebenso schied sich beim Elektrolysiren der Lösungen on schwefelsaurem Morphin, Chinin und Cinchonin zwischen 'latinplatten nur das schwerlösliche Alkaloid an der negativen Elektrode b. — Ebenso verhält sich schwefelsaures Strychnin und Brucin. Neben dem Alkaloid erscheint Wasserstoff, und die Menge des Alkaloides st etwas geringer, als einem Aequivalente entspräche. Matteucci [3]) ermuthet deshalb, dass gleichzeitig die Salze und das Wasser zersetzt werden, und nun die Summe des Alkaloides und Wasserstoffes einem Aequivalent gleich ist. — Die gewonnenen Mengen (24 Milligramm Strychnin statt 27 Milligramm) sind indess so klein, dass wohl ein Feh-er in der Bestimmung den Mangel an Alkaloid erklären könnte. 375

Salicin zerfällt durch einen Strom von 400 Elementen erst in Zucker und Saligenin, welches sodann zu salicyliger und Salicylsäure oxydirt wird. — Picrotoxin bleibt unverändert [4]).

Caffein giebt Producte, die sehr ähnlich mit denen aus Harnstoff ind [5]); es verwandelt sich aber nicht direct in Harnstoff [6]).

Alkohol leitet wasserfrei kaum; enthält er geringe Mengen Kali

---

[1]) Royer, Compt. rend. T. LXIX, p. 1374. 1869*; T. LXX, p. 731. 1870*; Zeitschr. Chem. N. F. Bd. VI, S. 175, 318. 1870*. — [2]) Brande, Pogg. Ann. Bd. XXII, . 308. 1831*. — [3]) Matteucci, Ann. de Chim. et de Phys. T. LXXIV, p. 109. 840*; vgl. auch Hittorf, §. 378*. — [4]) Lapschin und Tichanowitsch, Bullet. e St. Petersbourg T. IV, p. 80; Chem. Centralbl. 1861. S. 613*. — [5]) Scharling, ortschritte der Physik 1865, S. 405*. — [6]) Dehn, ibid.

($^1/_{200}$), so setzt er durch Oxydation an der positiven Elektrode einen Niederschlag von kohlensaurem Kali ab und entwickelt an der negativen Elektrode Wasserstoff, während er sich daselbst durch Bildung einer Harzmasse roth färbt [1]).

In einem Gemenge von Salpetersäure und Alkohol wird nur die erstere durch den Strom zersetzt. Der Sauerstoff wird vollständig absorbirt. An der positiven Elektrode bildet sich Aldehyd und Essigäther und vielleicht Ameisenäther; an der negativen Elektrode erscheint kein Gas; es bildet sich Ammoniak und zusammengesetzte Ammoniakverbindungen [2]).

Glycerin nimmt bei der Elektrolyse einen starken Geruch nach Acrol an, und reducirt Metalllösungen [3]).

Albumin wird aus sauren Lösungen an der negativen, aus alkalischen an der positiven Elektrode abgeschieden, jedoch nur, wenn die Lösungen keinen Ueberschuss an Säure oder Alkali enthalten. Aus Hühnereiweiss scheidet sich das Eiweiss coagulirt an der positiven Elektrode ab; an der negativen fällt gallertartiges Alkalialbuminat. Aus vollkommen neutralisirtem Blutserum fällt das Albumin an der positiven Elektrode. Aus Albuminlösungen, welche schwefelsaure, phosphorsaure, salpeter- und chlorwasserstoffsaure Salze enthalten, scheidet sich das Albumin viel massenhafter, aus solchen, die kohlensaure oder kaustische Alkalien enthalten, nur langsam ab [4]).

Zuckerlösung vom specif. Gewicht 1,13 giebt nach Brester zwischen Platinelektroden an der positiven Elektrode etwa halb so viel Gas, als an der negativen, und dies Verhältniss wird bei starken Strömen fast ganz erreicht. Das Gas enthält nur wenig Kohlensäure. Die Lösung wird dabei stark sauer, erhält stark reducirende Eigenschaften und ist durch Lösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd fällbar. Beim Erhitzen im Wasserbade destillirt eine flüchtige Säure über, die die Bleilösung nicht fällt, aber weder Ameisensäure, noch Essigsäure ist. Die gebildete Säure wird bei weiterer Elektrolyse gleichfalls zersetzt. — Bei Anwendung einer positiven Elektrode von Eisen und Kupfer oder Zink entwickelt sich an derselben kein Gas, sondern es bilden sich Oxyde jener Metalle.

Stärke-, Dextrin- und Gummilösungen leiten ebenfalls nach Brester und geben bei Anwendung einer positiven Elektrode von Eisen ein grünliches Oxydulsalz, welches sich an der Luft schnell oxydirt. Die Lösung reducirt erst nach der Oxydation des grünen Körpers Kupferoxydkalilösungen.

Collodium leitet schlecht, setzt aber an der positiven Elektrode

---

[1]) Lüdersdorff, Pogg. Ann, Bd. XIX, S. 77. 1830*; Connel, Phil. Mag. Bd XVIII, S. 47. 1841*; Edinburgh New Phil. Journ. Bd. XIX, S. 159*; Pogg. Ann. Bd. XXXVI, S. 487. 1835*. — [2]) d'Almeida und Déhérain, Compt. rend. T. LI. p. 214. 1860*. — [3]) Werther, Erdmann's Journ. Bd. LXXXVIII, S. 151. 1863*. — [4]) Golding Bird, Erdmann's Journ. Bd. X, S. 310. 1837*; Wittich, Erdm. Journ. Bd. LXXIII, S. 18. 1858*; vgl. auch Brande, Phil. Trans. 1809, S. 373*; Gilb. Ann. Bd. LXIV, S. 348*.

ihlich eine gelatinöse Masse ab, die nach dem Trocknen sich wie ssbaumwolle verhält [1]).

IV. Wanderung der Ionen.

Neben der einfachen Ausscheidung der Ionen und den hierdurch 376 orgerufenen secundären chemischen Processen an den beiden Elek- n treten bei der Elektrolyse der Lösungen noch eine Reihe von heinungen auf, welche den Vorgang derselben sehr compliciren.

Gehen wir auf unser Beispiel der Elektrolyse von Kupfervitriol chen Kupferelektroden zurück, bei welcher an der positiven Elek- ebenso viel Kupfer gelöst, wie an der negativen abgesetzt wird, so ten wir diesen Vorgang so auffassen, als wenn das an jener Elek- gelöste Kupfer gewissermaassen nur durch die Lösung zur nega- Elektrode übergeführt, und dabei die Lösung ganz unverändert in Concentration geblieben wäre. Dächten wir uns daher irgendwo erselben eine Scheidewand angebracht, so wäre die Menge Kupfer, he sich zur Seite der positiven Elektrode befände, vor und nach der trolyse ungeändert geblieben. Die gesammte Kupfermenge zur der negativen Elektrode, d. i. die in der Lösung befindliche und ler Elektrode niedergeschlagene zusammen, hätte sich um genau q., d. i. um die Menge des an derselben niedergeschlagenen Kupfers iehrt, während in einem in den Stromkreis eingeschalteten Volta- r 1 Aeq. Wasser zersetzt würde. Dem ist aber nicht so, vielmehr t man, dass die Zunahme der gesammten Kupfermenge zur Seite negativen Elektrode nur etwa $^1/_3$ Aeq. beträgt. Die Lösung hat sich bei nothwendigerweise verdünnt, wie man auch an ihrer Farben- nderung wahrnimmt. Dagegen hat die Lösung an der positiven trode um $^2/_3$ Aeq. an Gehalt an schwefelsaurem Kupferoxyd zuge- men und ist concentrirter geworden. Man sieht dies leicht an der deren Färbung derselben.

Diese Erscheinung beobachtet man sehr gut, wenn man in ein cales, oben und unten durch einen Kork geschlossenes Rohr voll fervitriollösung oben einen zugespitzten Drath aus Kupfer als posi- Elektrode, unten einen gleichen als negative Elektrode einsetzt. Die ler ersteren schwerer gewordene Flüssigkeit sinkt dann in feinen nen herab, die man an ihrem stärkeren Lichtbrechungsvermögen unt [2]).

Hätte man als positive Elektrode eine Platinplatte angewendet, so sich, während an derselben 1 Aeq. Schwefelsäure und Sauerstoff eschieden wären, der Gesammtgehalt der Lösung daselbst an r und im Salz gebundener Schwefelsäure doch nur entsprechend um ieq. vermehrt.

---

[1]) Brester, l. c. — [2]) Magnus, Pogg. Ann. Bd. CII, S. 47. 1857*.

Hat man daher nach der Elektrolyse den Ueberschuss des Gehaltes der an der negativen Elektrode befindlichen Lösung an dem elektropositiven Bestandtheil des Elektrolytes gleich $\frac{1}{n}$ Aeq. bestimmt, während gleichzeitig durch denselben Strom 1 Aeq. Wasser zersetzt wird, so beträgt der Ueberschuss des Gesammtgehaltes der um die positive Elektrode befindlichen Lösung an dem elektronegativen Bestandtheil $\frac{n-1}{n}$ Aequivalente.

In ähnlicher Weise, wie wir es bei der Elektrolyse des Kupfervitriols beschrieben haben, hat Pouillet[1]) bei der Zersetzung des Chlorgoldes eine allmähliche Verdünnung der Lösung an der negativen Elektrode beobachtet.

377 Daniell hat die durch diesen Umstand in die Resultate der Elektrolyse eingeführten Veränderungen mit seinen Apparaten (§. 300) untersucht. So fand er, während an den beiden Elektroden derselben sich 1 Aeq. H und 1 Aeq. O entwickelte, an der positiven Elektrode nach der Elektrolyse von

verdünnter Schwefelsäure nur $^1/_4$ Aeq. SO_3,
Phosphorsäure . . . . . „ $^1/_4$ „ PO_5,

mehr als vor derselben. Ebenso fand er an der negativen Elektrode nach der Elektrolyse von

Kalilauge nur $^1/_5$ Aeq. KO,
Barytwasser „ $^1/_5$ „ BaO,
Strontianwasser „ $^1/_3$ „ SrO,

mehr als vor der Elektrolyse. — Bei Kochsalzlösungen sollte mehr Chlor zur positiven Elektrode geführt werden, als Natrium von derselben fort. — Indess sind die von Daniell, sowie von ihm im Verein mit Miller erhaltenen Resultate nicht immer richtig. So fanden sie z. B. fälschlich, dass bei der Elektrolyse von Kupfer- und Zinkvitriol, sowie von Salmiaklösung die Gesammtmenge des Kupfers und Zinks an der negativen, des Chlors an der positiven Elektrode unverändert geblieben war.

378 Zuverlässige Resultate sind über diesen Punkt von Hittorf geliefert worden.

Hittorf hat bei seinen §. 346 erwähnten Versuchen zugleich unmittelbar durch die Analyse der Flüssigkeiten an den Elektroden bestimmt, um wie viel Theile ($n$tel) des Aequivalentes sich die Gesammtmenge des positiven Ions zur Seite der negativen Elektrode, um wie viel Theile $\left(\frac{n-1}{n}\right)$ des Aequivalentes sich die Gesammtmenge des negativen Ions zur Seite der positiven Elektrode vermehrt hatte, während

[1]) Pouillet, Compt. rend. T. XX, p. 1544. 1845*; Pogg. Ann. Bd. LXV, S. 474.

ösungen an beiden Elektroden noch durch eine ungeänderte Schicht
ösung getrennt waren und gleichzeitig in einem in den Stromkreis
eschalteten Silbervoltameter 1 Aeq. Silber ausgeschieden wurde. Die
ik S der folgenden Tabelle giebt die Menge Wasser (oder Alkohol),
he in den untersuchten Lösungen auf 1 Theil Salz enthalten war,
Rubrik n den Ueberschuss an positivem (+) oder negativem Ion an
betreffenden Elektroden in Theilen des Aequivalentes. Die in Klam-
ı gestellten Zahlen bezeichnen die Anzahl der Versuche, aus denen
die beigestellten Resultate als Mittelwerthe ergeben.

hwefelsaures Kupferoxyd:

S =	6,35	9,56	18,08	39,67 bis 148,3	
n =	+ 0,276	+ 0,288	+ 0,325	+ 0,356 Kupfer.	

ılpetersaures Silberoxyd:

S =	2,48	2,73	5,18	10,38	14,5 bis 247,3
n =	+ 0,532	+ 0,522	+ 0,505	+ 0,49	+ 0,4744 Silber.

Bemerkenswerth sind in diesen und den folgenden Tabellen (s. S. 558
gde.):

1) Die geringen Abweichungen zwischen den Zahlen für die Ueber-
ung des Chlors, Broms, Jods im Chlorkalium, Bromkalium, Jodkalium,
n auch die für die Ueberführung von $SO_3 + O, NO_5 + O, CrO_3 + O$
lem neutralen schwefelsauren, salpetersauren und chromsauren Kali
nähern. — Eine ähnliche Uebereinstimmung zeigt sich zwischen den
prechenden Werthen für Chlornatrium, Jodnatrium, auch schwefel-
es und salpetersaures Natron. Aehnliche Beziehungen scheinen auch
den Barytsalzen, bei den Kalksalzen, Magnesiasalzen sich zu zeigen.
essigsauren Salze machen von dieser Analogie eine Ausnahme.

2) Dabei variiren indess die bei jedem Salz gefundenen Werthe mit
Concentration der Lösung. Beim Chlorkalium variiren sie wenig;
gen nehmen sie mit der Verdünnung zu für die Ueberführung des
fers beim schwefelsauren Kupferoxyd von 0,276 bis 0,356, sie nehmen ab
lie Ueberführung des Silbers beim salpetersauren Silberoxyd von 0,532
0,474, so dass sich allgemeinere Regeln noch nicht aufstellen lassen.

3) Ganz besonders bedeutend sind die Aenderungen der Werthe der
erführung beim Schwefelsäurehydrat, wo sie mit der wachsenden
lünnung von 0,400 bis 0,174 ab-, und dann bis 0,212 (0,206) wieder
hmen u. s. f.

4) Bei einzelnen Salzen, z. B. Jodcadmium, Chlorcadmium, Jod-
, Chlorzink, beträgt in concentrirten Lösungen die Ueberführung
Chlors und Jods mehr als ein Aequivalent, sinkt indess bei verdünn-
Lösungen bedeutend herab. In den concentrirten Lösungen des Jod-
s und Jodcadmiums in absolutem Alkohol, ebenso des letzteren Salzes
mylalkohol übersteigt die Ueberführung sogar 2 Aequivalente, sinkt
ss auch hier, z. B. bei der Lösung des Jodzinks in Alkohol bei star-
Verdünnung auf 0,747 Aeq. herab. Wir kommen auf diese Punkte
er Theorie der Elektrolyse zurück.

	S	n
Schwefelsaures Silberoxyd	123	+ 0,4457 Silber
Essigsaures Silberoxyd .	126,7	+ 0,6266
Chlorkalium . . . . . (3)	4,845 -- 6,610	0,516 Chlor
(6)	18,41 —449,1	0,515
Bromkalium . . . . . (4)	2,359 —116,5	0,493—0,546 Brom
Jodkalium . . . . . . (4)	2,7227—170,3	0,492—0,512 Jod
Schwefelsaures Kali . (3)	11,873 —..12,032	0,500 (SO_3 + O)
(2)	412,8	0,498 (SO_3 + O)
Salpetersaures Kali . . .	4,62 6	0,179 (NO_5 + O)
	9,6255	0,487
	31,523	0,494
	94,09	0,497
Essigsaures Kali . . . (3)	1,3406— 93,577	0,324 — 0,343 ($C_4H_3O_3$ -
Chlorammonium	5,275 — 175,28	0,513 Cl
Cyankalium	7,657	0,457 Cy
	104,75	0,47
Neutrales oxalsaures Kali	4,1816	0,441 (C_2O_3 + O)
Neutrales chroms. Kali .	9,535	0,512 (CrO_3 + O)
Saures chromsaures Kali	14,65	0,502 (2 CrO_3 + O)
Ueberchlorsaures Kali .	118,66	0,463 (ClO_7 + O)
Chlorsaures Kali	26,605	0,445 (ClO_5 + O)
	114,967	0,462
Chlornatrium . . . . (3)	3,472 — 5,542	0,648 Cl
	20,706	0,634
	104,76	0,628
(2)	308,78	0,622
(2)	320,33	0,617
Jodnatrium	22,053	0,626 I
Schwefelsaures Natron .	11,769	0,641 (SO_3 + O)
	50,65	0,634
Salpetersaures Natron .	2,0664	0,588 (NO_5 + O)
	2,994	0,600
(4)	34,756 — 128,71	0,614
Essigsaures Natron . . .	2,8077	0,415 ($C_4H_3O_3$ + O
	7,1777	0,421
	41,333	0,424
	84,606	0,443

	S	n
ium . . . . . (4)	3,238 — 3,777	0,662 Cl
	8,388	0,642
(3)	79,6 —126,7	0,614
aurer Baryt . .	16,231	0,641 ($NO_5 + O$)
	56,48	0,620
	133,62	0,602
ium	1,6974	0,780 Cl
	2,0683	0,771
	2,3608	0,765
	2,739	0,749
	3,9494	0,727
	20,918	0,683
	138,26	0,673
	229,2	0,683
ım	1,3185	0,732 I
aurer Kalk . .	1,4194	0,718 ($NO_5 + O$)
	3,9621	0,652
	111,613	0,613
gnesium	2,4826	0,806 Cl
(2)	3,6442— 3,8764	0,778
	22,1899	0,706
	128,3	0,677
	241,314	0,678
ıesium	0,7959	0,777 I
saure Magnesia	5,2796	0,762 ($SO_3 + O$)
	209,58	0,656
hlorür	3,3061	0,758 Cl
	190,41	0,682
saures Zinkoxyd	2,5244	0,778 ($SO_3 + O$)
	4,0518	0,760
	267,16	0,636
orid	2,076	0,746 Cl
	25,25	0,600
umchlorid . . .	22,7	0,714
nyl (U_2O_2Cl) . .	10,43	0,868 Cl
sserstoffsaures ıin	54,9	0,815 Cl
sserstoffsaures nin	55,7	0,861 Cl

	S	n
Chlorwasserstoff	2,9083	0,319 Cl
	9,863	0,193
	36,222	0,168
	82,261	0,161
	140,99	0,171
	321,343	0,216
	2125,91	0,210
Bromwasserstoff	8,6519	0,178 Br
Jodwasserstoff	4,824	0,201 I
	117,51	0,258
Schwefelsäurehydrat (SO_3HO)	0,5574	0,400 ($SO_3 + O$)
	1,4383	0,288
	5,415	0,174
	23,358	0,177
	97,96	0,212
	161,4	0,206
Jodsäurehydrat	13,32	0,102 ($IO_5 + O$)
Pyrophosphors. Natron $\left(\frac{PO_5}{2} + O\right)Na$	35,64	0,645 $\left(\frac{PO_5}{2} + O\right)$
Metaphosphors. Natron ($PO_5 + O$) Na	10,58	0,573 ($PO_5 + O$)
Kaliumeisencyanür . . .	5,30	0,482 $\left(\frac{Fe\,Cy}{2} + Cy\right)$
Cyansilberkalium . . .	7,706	0,406 ($Ag\,Cy + Cy$)
Natriumplatinchlorid . .	1,8753	0,562 ($Pt\,Cl_2 + Cl$)
	13,106	0,519 „
Jodcadmium-Jodkalium .	0,3266	0,43 ($Cd\,I + I$)
	2,297	0,79 $I + 0{,}376\,Cd$
	58,72	0,56 „ 0 „
Aetherschwefels. Kali . .	6,554	0,302 ($SO_3, C_4H_5O + SO$
Neutrales phosphorsaures Natron	30,98	0,525 $\left(\frac{PO_5}{2} + HO + O\right)$
	19,8	0,517
Saures phosphors. Kali .	7,59	0,277 ($PO_5 + 2\,HO + O$
	10,306	0,266
Saures phosphors. Natron	5,707	0,383 ($PO_5 + 2\,HO + O$
Jodcadmium	1,8313	1,258 I
	3,04	1,192



	S	n
ı	4,277	1,14
	18,12	0,931
	69,60	0,642
	166,74	0,613
ım . . . . (3)	1,2724 — 1,2848	1,015 Cl
	1,9832	0,873
	2,7588	0,779
	3,3553	0,772
ım	5,7611	0,744 Cl
	98,708	0,725
	191,82	0,708
. . . .	0,6643	1,157 I
	2,457	0,727
	112,886	0,675
. . . .	2,7736	1,08 Cl
	332,87	0,70
n in Alkohol	1,107	2,102 I
	1,394	2,001
	1,695	1,909
	2,190	1,848
(2)	2,466	1,823
	8,375	1,552
	37,229	1,318
Alkohol absol.	0,5197	2,161 I
	0,7072	2,008
	1,5335	1,711
	1,5341	1,705
	4,9334	1,254
	16,144	0,747
desgl.	1,7355	1,998 Cl
	6,788	1,538
n in Amyl-	3,179	2,3 I
res Silberoxyd ol absol. . . .	30,86	0,573 ($NO_5 + O$)

379 Einige von mir [1]) angestellte Versuche ergeben ähnliche Res
Eine Anzahl Salzlösungen wurden in dem §. 301 beschriebenen .
rate zersetzt. Während in einem Kupfervoltameter 1 Aeq. Kupfer
schieden wurde, hatte sich der Gesammtgehalt an Metall an der neg
oder positiven Elektrode vermehrt um:

Lösung	Gehalt in 100 Cubikcentim.	Procente des Aequivalentes
Schwefelsaures Kupferoxyd	3,168 Grm.	36,0 Kupfer
(Zwischen Kupferelektroden)	2,541 "	35,5 "
	1,778 "	32,1 "
	1,525 "	33,9 "
Salpetersaures Kupferoxyd . . .	2,721 "	36,8 "
(Ebenso)		
Salpetersaures Silberoxyd	2,963 "	53,5 Silber
(Zwischen Silberelektroden)	2,662 "	52,14 "
Schwefelsäure (SO_3)	14,72 "	17,63 Schwefelsäure(S
(Zwischen Platinelektroden)	8,94 "	18,88 "

Diese Zahlen weichen von den von Hittorf gefundenen n
allzusehr ab. — In diesen Fällen wurde stets das der an der po
ven Elektrode ausgeschiedenen Säure äquivalente Gewicht Kupfer
Silber an derselben gelöst und daher die Ausbreitung freier Säure
hindert.

380 Weiske [2]) hat ähnliche Untersuchungen angestellt, indem er
seitlich tubulirte Flaschen durch eine Röhre verband, die durch e
Glashahn verschlossen werden konnte. Die Flaschen enthielten die
Glasröhren umgebenen Elektroden. Nach der Elektrolyse wurde
Hahn im Verbindungsrohr geschlossen und die Lösungen analysirt.
den Stromkreis war ein Silbervoltameter eingefügt. So fand Weiske
Ueberführung in Theilen $\left(\frac{1}{n}\right)$ des Aequivalentes:

	Salz in 100 Thln. Wasser	$\frac{1}{n}$
Chlorkalium	1,896 —12,128	0,516 Chlor
Chlornatrium	0,8503—10,151	0,684 "
Chlorcalcium	1,237 — 9,791	0,690 "
Chlorbaryum	0,539 — 8,467	0,531 "
Chlorstrontium . . .	1,477 —11,984	0,651 "

Diese Werthe stimmen mit den von Hittorf erhaltenen nur
Chlorkalium, Chlornatrium und auch beim Chlorcalcium, obgleich bei
terem ebenso wenig wie bei den übrigen Salzen ein Einfluss der Co

[1]) Wiedemann, Pogg. Ann. Bd. XCIX, S. 177. 1856*. — [2]) Weiske,
Ann. Bd. CIII, S. 466. 1858*. (Ueber die Versuche von Bourgoin, vgl. §. 372

ation beobachtet wurde. Vielleicht dürfte bei dem gebrauchten Apparat ne Mischung der Flüssigkeiten an den Elektroden nicht völlig ver-ieden sein.

V. Elektrolyse von Lösungen mehrerer Stoffe.

Sind mehrere Salze zugleich in Wasser gelöst, so werden sie im llgemeinen zugleich elektrolysirt. 381

Zersetzt man z. B. eine gemischte Lösung von salpetersaurem Kupfer-xyd und salpetersaurem Silberoxyd, so scheidet sich an der positiven lektrode 1 Aeq. Salpetersäure und 1 Aeq. Sauerstoff aus. An der nega-ven Elektrode müssen gleichzeitig beide Metalle Kupfer und Silber auf-eten und zwar in der Menge, dass beide zusammen genau 1 Aeq. ent-rechen. Die relativen Quantitäten, in welchen beide Metalle niederfallen, chten sich nach der Zusammensetzung der Lösung und der Dichtigkeit s Stromes. So beobachtete Gahn[1]), dass eine Lösung von 99 Thln. isenvitriol und 1 Thl. Kupfervitriol Kupfer mit Eisen gemengt an der gativen Elektrode ausschied. Bei geringeren Mengen von Eisensalz l nur Kupfer nieder. — Auch nach Becquerel[2]) scheidet sich bei ner gewissen Dichtigkeit des Stromes erst aus einer Lösung von 67 Aeq. lpetersauren Kupferoxydes und nur 1 Aeq. salpetersauren Silberoxydes s Kupfer und Silber in äquivalenten Mengen ab. Bei einem geringeren ehalt an Kupfersalz fällt stets mehr als $^1/_2$ Aeq. Silber nieder.

Im Allgemeinen scheidet sich, wenn zwei Metalle aus der folgenden eihe mit Säuren verbunden in einer Lösung vorhanden sind, das nach-ehende immer vor dem anderen bei der Elektrolyse aus: 382

Zink, Cadmium, Blei, Zinn, Kupfer, Wismuth, Silber, Gold.

Indess ist hierbei auch das Lösungsmittel von Einfluss. Aus einer ösung von Kupfer und Zink in Säuren fällt durch den Strom an der ositiven Elektrode fast nur Kupfer nieder; setzt man aber der Lösung yankalium zu, so scheidet sich ein Gemenge von Kupfer und Zink, also lessing aus[3]).

Auch mit Aenderung der Dichtigkeit des Stromes scheidet sich in lchen gemengten Lösungen entweder nur der eine der beiden elektro-ositiven Bestandtheile oder beide aus.

Magnus[4]) hat die Grenze der Stromesdichtigkeit untersucht, bei elcher in einem besonderen Falle die eine oder die andere Art der Zer-tzung eintritt.

---

[1]) Gahn, Gilb. Ann. Bd. XIV, S. 235. 1803*. — [2]) Becquerel, Compt. rend. X, p. 671. 1840*. — [3]) Jacobi, Pogg. Ann. Bd. LXII, S. 230. 1844*. Die tech-schen Vorschriften zur galvanischen Abscheidung von Messing u. s. f. gehören nicht erher. — [4]) Magnus, Pogg. Ann. Bd. CII, S. 23. 1857*.

Spiegelglasplatten, welche wie in beistehender Figur (Fig. 183) ausgeschliffen waren, wurden an einander gepresst, und an den Enden zwei Metallplatten als Elektroden angesetzt. Zwischen zwei der Glasplatten wurde eine Wand von Xyloidinpapier (erhalten durch Behandeln von Papier mit concentrirter Salpetersäure) eingefügt. Der so gebildete Kasten wurde mit verschieden verdünnten Lösungen von Kupfervitriol gefüllt und die Intensität der Ströme bestimmt, bei welcher sich an der negativen Elektrode Wasserstoff neben dem Kupfer abschied.

Fig. 183.



Dieser Grenzwerth G ist von dem Abstande der Elektroden unabhängig.

Bei verschiedener Breite der Elektroden zeigte sich bei einer Lösung von Kupfervitriol im Mittel:

Breite der Elektroden	B	10	20	30	40	50mm
Grenzwerth der Intensität (Mittel aus 3 V.)	G	58,8	113,8	170	221,2	294,7
	$\frac{G}{B}$	5,88	5,69	5,33	5,53	5,89

Der Grenzwerth der Intensität ist also der Grösse der Elektroden proportional. Um bei verschieden grossen Elektroden das Erscheinen des Wasserstoffs zu bewirken, muss daher die Dichtigkeit des Stromes dieselbe sein. — Mit wachsender Verdünnung der Lösung nimmt die hierzu erforderliche Dichtigkeit des Stromes ab.

Setzt man zu der Kupfervitriollösung verdünnte Schwefelsäure, so beginnt die Abscheidung des Wasserstoffs schon bei einer viel geringeren Stromesdichtigkeit. Bei mässig starken Strömen bildet sich dann an der negativen Elektrode ein schwarzbrauner Niederschlag, der sogleich nach dem Oeffnen des Stromes Wasserstoff entwickelt, und ein Kupferhydrür ist [1]).

Mischt man Salzlösungen, z. B. Kupfervitriollösung und verdünnte Schwefelsäure und elektrolysirt sie zwischen Kupferdräthen als Elektroden, so erscheint bei der Elektrolyse an der negativen Elektrode schwammiges Kupfer und Wasserstoffgas, bei höheren Temperaturen nur Kupfer; beim Erkalten dauert die Abscheidung des reinen Kupfers fort. Ebenso verhält sich angesäuerte Gold- und Bleichloridlösung zwischen Gold- oder Bleielektroden [2]).

383 Man kann über den Grund der eben betrachteten Erscheinungen eine doppelte Ansicht aufstellen.

---

[1]) Poggendorff, Pogg. Ann. Bd. LXXV, S. 350. 1848*. — [2]) Warburg, Pogg. Ann. Bd. CXXXV, S. 118. 1868*.

Einmal kann man annehmen, dass bei einer geringen Dichtigkeit des Stromes dieser nur den einen der beiden gemengten Elektrolyte durchfliesse und auch nur diesen zersetze, bis bei einer bestimmten Dichtigkeit ein Theil des Stromes auch durch den zweiten Körper hindurchgehe. (Vergl. die theoretische Begründung dieser Ansicht durch Magnus in dem Abschnitt „Theorie der Elektrolyse.")

Sodann kann man aber auch den Vorgang in der Art erklären, dass sich der Strom nach Verhältniss der Leitungsfähigkeit zwischen den beiden gemengten Elektrolyten theilt und aus beiden ihre elektropositiven oder elektronegativen Ionen an den Elektroden abscheidet. So würde also z. B. in einer gemengten Lösung von Eisen- und Kupfersalzen an der negativen Elektrode zugleich Eisen und Kupfer niederfallen. Secundär würde aber das Eisen sich mit der Säure und dem Sauerstoff des Kupfersalzes daselbst verbinden und so sich wiederum auflösen, wodurch an seiner Stelle eine äquivalente Menge Kupfer reducirt würde. Nur wenn die Menge des zugleich mit dem Kupfer niedergefallenen Eisens sehr gross wäre, also bei bedeutender Dichtigkeit des Stromes und bedeutendem Gehalt der Lösung an Eisen, würde das Eisen in der nächsten Umgebung der Elektrode nicht eine hinlänglich grosse Menge der Kupferlösung vorfinden, um sich vollständig in derselben unter Abscheidung von Kupfer aufzulösen. — So bliebe ein Theil des Eisens unverändert.

Um über diese beiden Ansichten zu entscheiden, hat Hittorf[1]) in seinen Apparaten eine Lösung von nahezu 1 Aeq. Jodkalium und 1 Aeq. Chlorkalium und eine zweite Lösung von 1 Aeq. Jodkalium und 3,157 Aeq. Chlorkalium durch je zwei verschieden starke Ströme zersetzt, deren Dichtigkeiten sich wie 1 : 3 oder 1 : 4 verhielten. 384

An der positiven Elektrode erschien nur Jod, da das etwa mit ausgeschiedene Chlor sogleich aus den Salzen secundär Jod reducirt hatte.

Bei dem ersten Versuch blieb das Verhältniss der Mengen von Chlor und Jod an der positiven Elektrode vor und nach der Elektrolyse ungeändert. In beiden Fällen gingen also etwa gleiche Stromquanta durch jedes Salz. Hiernach berechnet sich der Ueberschuss der Gesammtmenge des Chlors und Jods nach der Elektrolyse über die gleichen Mengen vor derselben:

bei dem schwächeren Strom . . .	Jod 0,562 Aeq.	Chlor 0,542 Aeq.
„ „ stärkeren „ . . .	„ 0,545 „	„ 0,537 „

Die zweite Lösung gab dasselbe Resultat; es hatte sich auch hier der Strom zwischen den Salzen im Verhältniss ihrer Atommengen getheilt, und es betrug wiederum der Ueberschuss an Chlor und Jod nach der Elektrolyse:

bei dem schwächeren Strom . . .	Jod 0,556 Aeq.	Chlor 0,501 Aeq.
„ „ stärkeren „ . . .	„ 0,509 „	„ 0,506 „

[1]) Hittorf, Pogg. Ann. Bd. CIII, S. 48. 1858*.

385 Auch Buff[1]) hat durch ein Gemenge von Chlorwasserstoffsäure und wenig Schwefelsäure sehr verschieden starke Ströme geleitet, die in einem Voltameter in $8^2/_3$ bis 356 Minuten 100 Maass Sauerstoff entwickelten. Es bildete sich ein Gemenge von Chlor und Sauerstoff, aus dem durch Schütteln mit Wasser das Chlor gelöst wurde.

Trotz der verschiedenen Intensität der Ströme schwankte die dabei zurückbleibende Sauerstoffmenge nur zwischen 17,3 und 21 Maass, so dass auch hier die Zersetzung des Gemisches bei verschiedenen Stromesdichtigkeiten dieselbe bleibt. Indess ist eine secundäre Wirkung des Chlors auf das Lösungswasser und dadurch bewirkte Sauerstoffentwickelung nicht ausgeschlossen.

Danach würde der Strom bei verschiedener Dichtigkeit sich jedesmal im Verhältniss der Leitungsfähigkeiten unter den gemischten Körpern theilen und beide zersetzen (vergl. indess das Cap. Theorie der Elektrolyse). Treten dann nur die Ionen des einen wirklich frei an den Elektroden auf, so wäre dies durch secundäre Vorgänge bedingt.

Die oben erwähnte Abscheidung des Wasserstoffs bei der Elektrolyse des Kupfervitriols durch Ströme von grosser Dichtigkeit ist ebenfalls secundär nur dadurch hervorgerufen, dass durch den elektrolytischen Process weniger Kupfer (nur etwa $^1/_3$ Aeq.) durch die Lösung zur negativen Elektrode geführt wird, als sich dort metallisch niederschlägt. Die Lösung an jener Elektrode verdünnt sich und entfärbt sich, so dass an derselben eine Wasserschicht entsteht, aus der sich an der Elektrode selbst Wasserstoff, andererseits auf der der Salzlösung zuliegenden Seite Kupferoxydhydrat abscheidet (s. folgd. Abschn.). Je schwieriger in die Wasserschicht Kupfervitriol aus der umgebenden Lösung diffundirt, desto eher erscheint der Wasserstoff, so z. B. wenn die negative Elektrode horizontal über der positiven Elektrode in der Lösung sich befindet [2]). Auch konnte bei dem von Magnus benutzten Apparat leicht etwas Säure von der positiven zur negativen Elektrode diffundiren.

Ist die Lösung sauer, so wird der Strom zum grössten Theil durch die gut leitende Säure geleitet, und scheidet aus dieser an der negativen Elektrode Wasserstoff ab, welcher in *statu nascendi* secundär schwammiges Kupferhydrür neben dem aus der Kupferlösung gefällten Kupfer bilden kann.

VI. Elektrolyse mehrerer hinter einander geschichteter Lösungen.

386 Sind in den Stromkreis hinter einander mehrere zersetzbare Flüssigkeiten, z. B. Salzlösungen, eingeschaltet, die sich gegenseitig berühren, so treten oft complicirte Erscheinungen, Durcheinanderschiebun-

---

[1]) Buff, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CV, S. 156. 1858*. — [2]) Smee, Phil. Mag. Bd. XXV, S. 437. 1844*.

r Ionen der einen Flüssigkeit durch die andere und eigenthüm-
eberführungen derselben zu den Elektroden ein.

sind in dieser Art viele Versuche angestellt worden, von denen
ige der vorzüglichsten erwähnen wollen.

singer und Berzelius bedienten sich bei denselben eines ∩för-
Rohres, in dessen beide Schenkel von unten vermittelst zweier
die Elektroden, Eisen- und Golddräthe, eingeschoben wurden. —
oberen Biegung hatte das Rohr eine Oeffnung, durch welche beide
l mit beliebigen Lösungen gefüllt werden konnten, auf die dann
hutsam eine dritte Lösung gegossen wurde, welche die Biegung
und die Lösungen in den Schenkeln verband.

vy verband dagegen zwei Gläser *A* und *C* (Fig. 184), welche
n eingeschmolzenen Elektroden enthielten, durch Amianthdochte
mit einem mittleren Glase *B*; die Gläser wurden mit beliebigen Flüssigkeiten gefüllt. — Andere Beobachter verbanden die die Elektroden enthaltenden Gläser mit einem mittleren Glase durch heberförmige Glasröhren.

Fig. 184.



Gmelin bediente sich meist Uförmiger Röhren, deren untere Biegung mit der einen Flüssigkeit gefüllt wurde, während vorsichtig in die Schenkel die anderen Flüssigkeiten gegossen wurden. Zuweilen wurden die Flüssigkeiten auch
aumwollenpfropfen von einander getrennt.

niell und Miller endlich bedienten sich ihres durch Wände von
Thon in Abtheilungen getheilten Apparates (S. 464) zur Auf-
ler Lösungen. — Auf die eine oder andere Weise wurden die in
r Tabelle verzeichneten Resultate erhalten. Es ist unter *A* die
tive Elektrode, unter *C* die die negative umgebende Flüssigkeit
rt. Unter *B* ist die Lösung angegeben, welche zwischen beide
n *A* und *C* eingeschaltet ist. Diese Lösung fehlt bei einzel-
suchen, indem die Lösungen *A* und *C* direct mit einander ver-
sind.

	Vor der Elektrolyse.			Nach der Elektrol
	A. (+)	*B.*	*C.* (—)	
1	Salmiak . . .	Wasser . . .	Schwefelsaures Kali	In *A* Schwefelsäure und wasserstoffsäure. In *C* Kali und Ammoni
2	Chlorcalcium .	Wasser . . .	Wasser . . .	In *A* an der + Elektr Eisen Chloreisen, i einer — Elektrode v Kalk.
3	Wasser . . .	Wasser . . .	Chlorcalcium .	Die + Eisenelektrode oxydirt, in *A* Chlorei wenig Chlorcalcium Kalk.
4	Wasser . . .	Wasser . . .	Salpeter . . .	Die + Eisenelektrode in *A* salpetersaures oxyd, in *C* wenig Am
5	Salpetersaurer Strontian	2 Zoll langer Tuberosenstengel.	Wasser . . .	Das Wasser in *C* soglei und in *A* roth. E Kali und Kalk, späte tian.
6	Wasser . . .	Ammoniak, Kali, Kalk oder Natron.	Schwefelsaures Kali, Chlornatrium, salpetersaures Kali	In *A* Säure; ist die L *B* concentrirt, erst s
7	Chlornatrium, salpetersaures Kali, schwefelsaures Natron, Chlormagnesium.	Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure.	Wasser . . .	In *C* Alkali.
8	Wasser . . .	Baryt oder Strontian.	Schwefelsaures Kali.	In *B* schwefelsaurer I Strontian. In *A* keine Schwefel
9	Chlorbarium .	Concentrirte Schwefelsäure.	Wasser . . .	In *B* schwefelsaurer B In *C* kein Baryt.
10	Schwefelsaures Eisenoxydul.	Chlorwasserstoffsäure.	Wasser . . .	Auf dem Amianthdoch *C* hin Eisenoxydulh
11	Schwefelsaures Kupferoxyd, salpetersaur. Bleioxyd, Zinnchlorür.	Chlorwasserstoffsäure.	Wasser . . .	Analog der Elektrolyse

— 4) Hisinger und Berzelius, Gilb. Ann. Bd. XXVII, S. 290. 18
1) Davy, Phil. Trans. 1807, p. 22*; Gilb. Ann. Bd. XXVIII, S. 30*.

Vor der Elektrolyse.			Nach der Elektrolyse.
A. (+)	B.	C. (—)	
sser . . .	Schwefelsaures Kali.	Chlorbarium .	In A bald Schwefelsäure, später Chlorwasserstoffsäure.
wefelsaures Kali.	Chlorbarium .	Wasser . . .	In C bald Baryt, später Kali.
orbarium .	Schwefelsaures Kali.	Wasser . . .	In C bald Kali; Baryt erscheint nicht.
sser . . .	Schwefelsaures Silberoxyd.	Chlorbarium .	In A nur Schwefelsäure, keine Chlorwasserstoffsäure. In B Chlorsilber.
sser mit lventinctur	Schwefelsaures Natron.	Schwefelsaures Natron.	Die Röthung zuerst unmittelbar an der positiven Elektrode, dann zur Grenzfläche der Lösungen vordringend.
wefelsaures li.	Schwefelsaures Kali.	Wasser . . .	In C Kali.
etersaurer lk.	Salpetersaurer Kalk.	Wasser mit Malventinctur	An der — Elektrode zuerst Grünfärbung der Lösung, dann Kalk; an der Grenze von B und C Nadeln von Kalkhydrat.
wefelsaure gnesia.	Schwefelsaure Magnesia.	Wasser . . .	An der — Elektrode in C keine Magnesia. An der Grenze von A und C Absatz von Magnesia.
niak . . .	Schwefelsaures Natron.	Schwefelsaures Natron.	In A Schwefelsäure, in C kein Ammoniak.
niak . . .	Chlornatrium .	Schwefelsaures Natron.	In A keine Schwefelsäure, in C kein Ammoniak.
hsalz . . .	Chlorcalcium .	Salpetersaures Ammoniak.	In A keine Salpetersäure, aber Chlorsäure.
niak . . .	Concentrirte Schwefelsäure	Phosphorsaures Natron.	In A keine Phosphorsäure. In C kein Ammoniak.
etersaurer lk.	Salpetersaures Natron.	Salmiak . . .	In A kein Chlor, in C kein Kalk.
etersaures eioxyd.	Salpetersäure.	Salpetersaures Kali.	An der + Elektrode Bleisuperoxyd, an der — Elektrode kein Blei.
etersaures eioxyd.	Salpetersaures Kali.	Salmiak . . .	In A kein Chlor, an der — Elektrode kein Blei.

15) Davy, Phil. Trans. 1807, p. 22*; Gilb. Ann. Bd. XXVIII, S. 30*. — 16—26) Gmelin, nn. Bd. XLIV, S. 21. 1838*. — 19) Auch Faraday, Exp. Res. Ser. V, §. 494. 1833*

	Vor der Elektrolyse.			Nach der Elektrolyse.
	A. (+)	B.	C. (—)	
27	Salpetersaures Kupferoxyd.	Salpetersaures Kupferoxyd.	Salmiak . . .	In A kein Chlor, an der — Elektrode kein Kupfer.
28	Schwefelsaures Kupferoxyd.	Schwefelsaures Natron.	Salmiak . . .	Ebenso.
29	Salpetersaures Kupferoxyd.	Salpetersaurer Kalk.	Salmiak . . .	Ebenso.
30	Salpetersaures Silberoxyd.	Salpetersaures Silberoxyd.	Schwefelsaures Kali.	An der + Elektrode Silbersuperoxyd, in A keine Schwefelsäure. An der — Elektrode Silber.
31	Wasser . . .	Chlornatrium.	Wasser . . .	In A Chlor, in C Alkali.
32	Schwefelsaures Alkalisalz.	Barytsalz.	Schwefelsaures Alkalisalz.	In C kein Baryt, an der Grenzfläche von B und C Niederschlag von schwefelsaurem Baryt.
33	Salpetersaures Kupferoxyd.	—	Wasser mit wenig Salz.	Sauerstoff an der positiven, Wasserstoff an der negativen Elektrode; das salpetersaure Kupferoxyd soll sich nicht verändern.
34	Alkalisalz . .	—	Wasser . . .	In C Alkali, in A Säure.
35	Salpeter . . .	Salpeter . . .	Schwefelsaures Kupferoxyd.	In A Salpetersäure, erst später Schwefelsäure. In C metall. Kupfer und Krystalle von schwefelsaurem Kupferoxyd-Kali.
36	Salpeter . . .	Salpeter . . .	Salpetersaures Kupferoxyd u. schwefelsaures Kupferoxyd.	In A Salpetersäure, aber keine Schwefelsäure; auf der — Elektrode Kupfer, in C Kali.
37	Schwefelsaures Kupferoxyd-Kali.	—	Schwefelsäurehydrat.	In C Spur von Kupfer, aber $\frac{1}{4}$ Aeq. Kali.
	Ebenso schwefelsaure Thonerde-Kali.			
38	Schwefelsaure Thonerde od. Eisenoxyd.	—	Schwefelsäure (verd.)	Keine Thonerde oder Eisenoxyd an der — Elektrode.
39	Schwefelsaures Kupferoxyd.	—	Schwefelsäure (verd.)	1 Aeq. Schwefelsäure in A, in C kaum Kupfer.

27—30) Gmelin, Pogg. Ann. Bd. XLIV, S. 21. 1838*. — 31—36) Becquerel. Traité T. III, p. 218. 1835*. — 37—39) Daniell u. Miller, Phil. Trans. 1840, T. I, p. 209 und 1844, T. I, p. 18*; Pogg. Ann. Ergänz.-Bd. I, S. 580 u. Bd. LXIV, S. 18*.

Vor der Elektrolyse. (+)	B.	C. (—)	Nach der Elektrolyse.
;chwefel- e.	—	Schwefelsaures Kupferoxyd.	1 Aeq. Kupfer an der — Elektrode abgeschieden.
felsaure ıesia-Kali	—	Schwefelsäure.	In C $^1/_{12}$ Aeq. Magnesia.
felsaures feroxyd.	—	Schwefelsaures Kali.	Kein Kupfer an der — Elektrode. An der Grenze der Lösungen Kupferoxydhydrat.
Ebenso schwefelsaures Zinkoxyd.			
felsaures feroxyd.	—	Kalilauge . .	An der + Elektrode Sauerstoff, an der — Elektrode Wasserstoff; an der die Lösungen trennenden Blase Kupfer, Kupferoxyd und Kupferoxydhydrat, wenig Gas.
ersaures eroxyd Bleioxyd.	—	Kalilauge . .	An der + Elektrode Sauerstoff und Superoxyd.
felsaure ;nesia.	—	Kalilauge . .	An der Blase Magnesia.
ersaures cksilber- lul.	—	Kalilauge . .	An der Blase Quecksilbertröpfchen, welche durch die Blase hindurchdringen.
Aehnlich auch schwefelsaures Palladiumoxyd und Eisenoxydul.			
r . . .	—	Bromjod . . .	An der — Elektrode Jod, an der + Elektrode Sauerstoff und an der Grenzfläche der Lösungen keine Abscheidung.
od . . .	—	Wasser . . .	Keine Abscheidung von Jod.
r . . .	—	Jodwasserstoff.	An den Elektroden Sauerstoff und Wasserstoff.
.sserstoff.	—	Wasser . . .	An den Elektroden Jod und Wasserstoff.

ɔo Jodkalium und Wasser, Chlorwasserstoffsäure und Wasser u. s. f.

46) Daniell und Miller, Phil. Trans. 1840, T. I, p. 209 u. 1844, T. I, p. 18*; ı. Ergänz.-Bd. I, S. 580 und Bd. LXIV, S. 18*. — 47—50) Connell, Phil. Vol. XVIII, p. 241 u. 353. 1841*.

e Erklärung dieser Resultate ergiebt sich sehr einfach aus der 387 ıtung, dass der Strom beide von ihm hinter einander durchströmte keiten zersetzt und ihre Ionen theils an den Elektroden, theils an enzfläche der Flüssigkeiten ausscheidet. An letzterer verbinden : abgeschiedenen Stoffe und fallen nieder, wenn sie in dem Lösungs-

mittel unlöslich sind, oder treten mit in den Kreis der hinter ein geschichteten, vom Strome durchflossenen und elektrolysirten Körpe

Ist z. B. der eine Schenkel eines Uförmigen Rohres, in welche positive Elektrode, z. B. von Platin, eintaucht, mit Lösung von sch saurer Magnesia, der andere Schenkel, der die negative Elektrode hält, mit Wasser gefüllt, welches man vorsichtig über die Lösung schwefelsauren Magnesia hinübergegossen hat, dass beide sich nicht gen, so scheidet sich an der negativen Elektrode Wasserstoff, an de sitiven Sauerstoff und Schwefelsäure ab. An der Grenzfläche beider sigkeiten sollte im Wasser 1 Aeq. Sauerstoff, in der Magnesialösung 1 Magnesium frei werden. Beide verbinden sich daselbst zu unlösliche weissen Flocken niederfallender Magnesia.

Hätte man statt der schwefelsauren Magnesia schwefelsaures angewandt, so hätte sich an der Grenzfläche der Flüssigkeiten kausti Kali gebildet, welches sich auch zum Theil im Wasser verbreitet h Dadurch wäre nun eine Reihe von drei Flüssigkeiten, Wasser, Kali, sung von schwefelsaurem Kali, in den Stromkreis eingeschaltet. Da Strom immer wieder aus dem gebildeten Kali auf der Seite der ne ven Elektrode an der Grenzfläche mit dem unveränderten Wasser lium ausscheidet, welches mit dem gleichzeitig aus dem Wasser a schiedenen Sauerstoff sich zu Kali verbindet, so verbreitet sich so all lich das Kali bis an die negative Elektrode selbst.

Hätte man in den Schenkel an der negativen Elektrode schw saures Natron oder Schwefelsäurehydrat gegossen, in den anderen ser, so hätte sich entsprechend die Säure allmählich bis zur posi Elektrode durch das Wasser hindurch ausgebreitet.

388 In gleicher Weise erklären sich die meisten der in den Tabellen geführten Resultate. — Je nachdem die an der Grenzfläche der L gen gebildeten Stoffe leichter in die Lösungen hinein diffundiren, je dem dieselben besser oder schlechter den Strom leiten als die ursp lichen Lösungen, und demnach mehr oder weniger an der Zerse theilnehmen, je nachdem endlich ein grösserer oder geringerer des in der einen oder anderen Lösung befindlichen Stoffes mit grö oder geringerer Geschwindigkeit zu der einen Elektrode geführt (vergl. den Abschnitt: Wanderung der Ionen), geht die Fortführun Ionen der einen Flüssigkeit durch die andere schneller oder lang vor sich.

Bei den Versuchen 38 und 39 z. B. scheiden sich an der Grenz der an der positiven Elektrode befindlichen Lösungen der schwefels Thonerde, oder des schwefelsauren Eisenoxyds oder Kupferoxyds un die negative Elektrode umgebenden Schwefelsäure die Radicale A nium, Eisen, Kupfer ab, welche sich aber sogleich mit dem au Schwefelsäure kommenden negativen Ion $SO_3 + O$ zu neuem Salz *binden*. Das neugebildete Salz mischt sich mit der verdünnten Sch

Säure. Letztere leitet aber so viel besser als das in ihr gelöste Salz, dass der Strom fast nur die Säure durchfliesst und das Salz nur wenig zersetzt. Es findet daher die Ausbreitung desselben zur negativen Elektrode hin nur sehr langsam statt. — Ebenso würde es sich z. B. im Versuch 37 verhalten, wo in dem Gemenge von schwefelsaurem Kupferoxyd und schwefelsaurem Kali, in welches das schwefelsaure Kupferoxyd-Kali in der Lösung zerfällt, hauptsächlich das letztere, besser leitende Salz zersetzt und zum negativen Pol geführt wird. Die dabei beobachteten Aequivalentverhältnisse würden sich wohl mit Abänderung der Bedingungen des Versuchs, z. B. der Concentration der Schwefelsäure u. s. f. ändern. — Bei den Versuchen 43 und 46 scheidet sich an der Blase, welche die die positive Elektrode umgebende Kalilauge von der an der negativen Elektrode befindlichen Lösung eines Metallsalzes trennt, neben dem Oxyd des Metalles auch reines Metall ab. Dies könnte davon herrühren, dass das in den Poren der Blase durch die Kalilauge gefällte Metalloxyd vielleicht wie ein metallischer Leiter sich verhält, an dem sich einerseits aus dem Metallsalz das Metall, anderseits aus dem Kali Sauerstoff abscheidet. — In einzelnen Fällen, z. B. bei den Versuchen 35 und 36, kann die Ueberführung eines Stoffes, z. B. der Schwefelsäure, aus dem an der negativen Elektrode befindlichen schwefelsauren Kupferoxyd durch Salpeterlösung zur positiven Elektrode auch dadurch theilweise gehindert werden, dass dieselbe bei ihrem Auftreten an der Grenzfläche der Lösungen mit dem daselbst zugleich erscheinenden Sauerstoff und Kalium sich zu schwefelsaurem Kali vereint. Dieses Salz verbindet sich mit dem schwefelsauren Kupferoxyd zu einem schwerer löslichen Doppelsalz, welches aus der Lösung niederfällt, wenn es an einer Stelle in einiger Menge gebildet ist.

Dieses Resultat hängt also nur secundär von der Bildung des schwer löslichen Salzes ab. Die Voraussetzung von Becquerel, dass die leichter löslichen Salze, wie z. B. in dem Versuch 36 das salpetersaure Kali und salpetersaure Kupferoxyd, leichter zersetzt werden sollen, als das schwerer lösliche schwefelsaure Kupferoxyd, ist danach zur Erklärung der Erscheinungen nicht nöthig.

Jedenfalls darf man, wenn ein Stoff, wie im Versuch 38 die Thonerde u. s. f., nicht zur negativen Elektrode, in Versuch 21 bis 24 die Schwefelsäure oder Salpetersäure, das Chlor oder die Phosphorsäure während des Verlaufes des Versuches nicht zur positiven, das Ammoniak oder der Kalk nicht zur negativen Elektrode wandert, nicht unmittelbar schliessen, dass diese Stoffe überhaupt unter gewissen Bedingungen nicht durch den Strom fortgeführt werden, sondern man muss stets erst auf die die Versuche ändernden secundären Einflüsse genau Rücksicht nehmen.

Einige der erwähnten Versuche (16 und 18) ergeben das unserer Erklärung scheinbar widersprechende Resultat, dass z. B. bei der Elektro- 389

lyse von Wasser und schwefelsaurem Natron oder von salpetersaurem Kalk und Wasser, welche resp. die positive und negative Elektrode umgeben, zuerst **unmittelbar** an jener Elektrode eine Abscheidung von Säure, an dieser die Abscheidung von Basis auftritt, und die so gebildeten Stoffe sich erst von den Elektroden aus allmählich gegen die Grenzfläche der Flüssigkeiten ausbreiten. Aehnliche Erfahrungen hat Davy gemacht, als er die Gefässe *A* und *C* (Fig. 184) mit Wasser und schwefelsaurem Kali, *B* mit Lackmustinctur füllte. An die Amianthdochte, welche die Lösungen verbanden, wurden Stückchen von nassem Lackmuspapier geklebt. Bei der Elektrolyse erschien die durch die ausgeschiedene Säure bewirkte rothe Färbung des Lackmus zuerst dicht am Glase *A* und rückte erst allmählich gegen *B* vor. War die Salzlösung in *A*, das Wasser in *C*, und wurde der Lackmus durch Curcuma ersetzt, so ergab sich das entsprechende Resultat für die Alkaliabscheidung.

Hier möchte es fast scheinen, als wenn die aus dem zersetzten Salz zu den Polen geführten Substanzen durch die Lackmus- und Curcumatinctur und das Wasser im freien Zustande zu den Elektroden wandern könnten, ohne zuerst an der Grenzfläche der Lösungen zu erscheinen und ohne auf ihrem Wege zu den Elektroden chemische Wirkungen zu äussern. Sie würden somit während dieses Wanderns gewissermaassen „latent" sein. — Indess ist hier stets zu beachten, dass die Lackmus- und Curcumatinctur selbst Salze enthält, dass wahrscheinlich in das Wasser selbst geringe Salzmengen diffundirt waren, so dass nun die Abscheidung der Säure und Basis in einer ununterbrochenen, nur an verschiedenen Stellen verschieden verdünnten Salzlösung, also zuerst an den Elektroden selbst stattfand. Auch beobachtete E. du Bois-Reymond [1]), als er zwischen zwei mit Salzlösung befeuchtete Bäusche von Fliesspapier einen mit Lackmuspapier bekleideten, mit Wasser getränkten Bausch legte und die drei Bäusche zwischen die Elektroden einer 30paarigen Grove'schen Säule brachte, eine Bläuung des Lackmuspapiers an der Eintrittsstelle, eine Röthung an der Austrittsstelle des Stromes aus dem Wasserbausch. Die oben gegebene Erklärung wird also durch diese Versuche nicht beeinträchtigt.

390 Die eben betrachtete Ausbreitung der Ionen bei der Elektrolyse kann auch bei der Zersetzung reiner Salzlösungen zu eigenen Erscheinungen Veranlassung geben.

Zersetzt man z. B. eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd zwischen Platinelektroden oder unter Anwendung einer sehr kleinen positiven Elektrode von Kupfer, so dass die Stromesdichtigkeit an derselben gross ist, so scheidet sich daselbst freie Schwefelsäure aus und verbreitet sich in der umgebenden Lösung. Der von der positiven Elektrode kommende Strom durchfliesst also jetzt nur zum Theil bis zur negativen

1) E. du Bois-Reymond, Berl. Monatsberichte, 17. Juli, 1856, S. 407*.

ektrode reine Lösung von Kupfervitriol. Ein Theil desselben geht an r positiven Elektrode aus der abgeschiedenen Säure in die Kupfersung über. An der Grenze beider wird jetzt aus der Schwefelsäure der m negativen Pol sich wendende Wasserstoff, aus der Lösung des schwesauren Kupferoxyds der mit dem Wasserstoff sich verbindende Saueroff und freie Schwefelsäure austreten. Letztere verbreitet sich wieder der Lösung, so dass jetzt die Säure schon weiter von der positiven ır negativen Elektrode vorgerückt ist. Allmählich breitet sie sich dann lbst bis zur negativen Elektrode aus, und die Vorgänge der Elektrolyse ıdern sich vollkommen, da die Lösung jetzt zugleich Kupfervitriol und eie Säure enthält [1]).

Giesst man analog in zwei durch ein Heberrohr verbundene Gläser, elche Platinelektroden enthalten, durch Lackmus gefärbte Glaubersalzsung, so bläut sich dieselbe durch die Abscheidung des Natrons an der gativen, und röthet sich durch Abscheidung von Schwefelsäure an der ositiven Elektrode. Allmählich breitet sich das Natron und die Bläuung on der Elektrode durch den einen Schenkel des Heberrohres, und die äure und die durch sie erzeugte Röthung durch den anderen Schenkel es Heberrohres bis oben hin aus [2]).

Verhindert man diese Ausbreitung der freien Säure und des Alkalis ei der Elektrolyse nicht, z. B. durch grosse Entfernung der Elektroden on einander, so können die dabei erhaltenen Resultate fehlerhaft ausfaln, wenn man nicht die Trennung der die Elektroden umgebenden Flüsgkeiten vornimmt, ehe sie sich an der Trennungsstelle durch jeneAuseitung verändert haben. Denn wenn die Zersetzungsproducte sich von n Elektroden so weit ausgebreitet haben, dass sie in dem Verbindungshr der Gefässe zusammentreffen, in denen die Elektroden sich befinden, kann ein Theil des schon zersetzten Salzes sich wieder herstellen. Es t dadurch erklärlich, wie Magnus bei der Elektrolyse von schwefelurem Natron beobachtet hat, dass sich statt eines Aequivalentes freier hwefelsäure nur 60 bis 80 Proc. desselben an der positiven Elektrode scheiden.

391 Einige von mir angestellte Versuche werden dies noch weiter belegen. rschiedene Lösungen von schwefelsaurem und salpetersaurem Kupferoxyd d Silberoxyd wurden in dem §. 301 beschriebenen Apparate zersetzt.

Wurden dabei statt der Kupfer- und Silberelektroden solche von Platin gewendet, dass sich die Säure frei an der positiven Elektrode abschied d allmählich durch die Lösung bis zur negativen Elektrode verbreitete, floss der Strom grösstentheils durch die Säure, und die Ueberführung s Metalls verminderte sich. — Es betrug dann der Gesammtgehalt der sung an der negativen Elektrode an Metall nach der Elektrolyse mehr:

---

[1]) Wiedemann, Pogg. Ann. Bd. XCIX, S. 197. 1856* u. Bd. CIV, S. 166. 1858*.
[2]) Buff, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CV, S. 168. 1858*.

Lösung.	Gehalt in 100 Cubikcentim.	Procente des Aequivalentes.
Schwefelsaures Kupferoxyd	3,67 Grm.	18,1
	1,52 „	18,6
Salpetersaures Kupferoxyd	1,662 „	24,1
Salpetersaures Silberoxyd	1,918 „	23,6

Bei Anwendung von Kupfer- resp. Silberelektroden, bei denen also die Bildung freier Säure verhütet wurde, betragen nach §. 379 die übergeführten Mengen von Kupfer und Silber etwa 36,0, 36,8 und 53 Procent.

Trotz dieser bedeutenden Verminderung der Ueberführung bei Anwendung der Platinelektroden war dennoch genau 1 Aeq. des Metalls an der negativen Elektrode abgeschieden worden. Der Wasserstoff, welcher durch den durch die Säure fliessenden Theil des Stromes an jener Elektrode entwickelt war, musste daher im Moment seiner Entstehung eine ihm äquivalente Menge Kupfer niedergeschlagen haben.

D'Almeida[1]) hat ähnliche Resultate erhalten. Bei Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd zwischen Platinelektroden war der Verlust der Lösung an der positiven Elektrode an Silber eben so gross, wie der an der negativen (an der durch Absatz von 1 Aeq. Silber die Lösung Silber verlor). Bei sauren Lösungen von demselben Salz war der Verlust an der negativen Elektrode grösser. Ebenso, wenn sich bei verschiedenen Lösungen während der Elektrolyse Säure bildete. — Die Versuche, welche beweisen sollen, dass diese Verschiedenheit des Verlustes bei verschiedenen Lösungen, z. B. von Alkalisalzen, nur durch das Sauer- und Alkalischwerden derselben an den Elektroden bedingt sei und durch beständige Neutralisation der Säure und des Alkalis während der Elektrolyse völlig beseitigt werde, stimmen mit den Erfahrungen der anderen Physiker in Betreff der Wanderung der Ionen nicht überein.

VII. Elektrische Endosmose.

392 Wird die von einem galvanischen Strom durchströmte Flüssigkeit an irgend einer Stelle durch eine poröse Wand unterbrochen, so bewegt sie sich durch dieselbe in der Richtung des positiven Stromes. Man bezeichnet diese Erscheinung wenig passend mit dem Namen der „elektrischen Endosmose“, jetzt nach E. du Bois-Reymond[2]) auch mit dem Namen „kataphorische Wirkung“ des Stromes. — Sie wurde zuerst im Jahre 1807 von Reuss[3]) in Moskau entdeckt und mit dem Namen

[1]) D'Almeida, Décomposition par la pile. Paris 1856. Ann. de Chim. et de Phys. [3] T. LI. p. 257. 1857*. — [2]) E. du Bois-Reymond, Monatsber. der Berl. Akad. 1860, 20. Dec. S. 885*. — [3]) Reuss, Mém. de la soc. imp. des naturalistes à Moscou. T. II. p. 327. 1809*.

us stoechiagogus belegt, nachher ohne wesentliche Abänderungen von ·ret[1]) wiederholt.

Giesst man in ein Uförmiges Rohr, dessen Biegung mit Thon, Watte, ıem Sande erfüllt ist, Wasser und senkt in beide Schenkel Elektro- . von Platinblech, die mit den Polen einer starken Säule verbunden ı, so zersetzt sich alsbald das Wasser. Zugleich steigt dasselbe in n Schenkel, der die negative Elektrode enthält, und sinkt in dem ıenkel mit der positiven Elektrode. — Statt des U-Rohres kann man in zwei Hälften zerschnittenes Glas anwenden, welches nach Zwischen- ıung einer Blase wieder zusammengekittet ist. — In besser leitenden ıssigkeiten als Wasser, wie z. B. verdünnter Schwefelsäure, zeigt sich ı Phänomen sehr viel schwächer, so dass man es früher nicht beobach- ı konnte.

Enthält die poröse Wand lockere Theile, z. B. Thontheilchen, so ırden diese mit dem Wasser gleichfalls in der Richtung des positiven romes fortgeführt.

Diese Mitführung des Thones ist zuerst von Becquerel[2]) beobach- ; worden. Er senkte in ein Gefäss voll Wasser (Fig. 185) zwei unten durch Korke verschlossene Glasröhren. Die Korke waren mit kleinen Oeffnungen durchbohrt. In beide Röhren wurde fein vertheilter und befeuchteter Thon hineingethan und sodann wurden die Röhren mit Wasser gefüllt. Wurde vermittelst Platinelektroden der Strom durch die Röhren und das Gefäss geleitet, so sank der Thon von der die positive Elektrode enthaltenden Röhre in das Gefäss nieder. Wurde das Wasır besser leitend gemacht, z. B. durch Zusatz von Säure, so zeigte sich iese Erscheinung nicht.

Fig. 185.



Quecksilber zeigt die Fortführung nicht, so dass, wie es scheint, üssigkeiten, die durch den Strom gleichzeitig zersetzt werden, zur ırvorbringung derselben nöthig sind.

Ohne poröses Diaphragma ist es schwieriger, die besprochene Fort- ırung der Flüssigkeiten hervorzubringen[3]); auch Stäubchen von hwefel, Kohle, Magnesia u. s. f., die man in einer der Elektrolyse terworfenen Flüssigkeit suspendirt, bleiben ruhig an ihrem Orte und ·isen keine Bewegung der Flüssigkeit nach[4]) (s. w. u.).

---

1) Porret, Thomsons Journ. 1816, Juli; Gilb. Ann. Bd. LXVI, S. 272*. — Becquerel, Traité T. III, p. 102. 1835*. — 3) Logeman und van Breda, Arves. T. XXXIII, p. 1*; Pogg. Ann. Bd. C, S. 149. 1856*. — 4) Faraday, Exp. Res. V, §. 547. 1833*.

393 Um die Gesetze dieser Erscheinung genauer zu studiren, hat der Verfasser [1]) folgenden Apparat (Fig. 186) angewendet.

Auf einen unten geschlossenen, porösen Thoncylinder *a* war oberhalb eine kleine tubulirte Glocke *c* gekittet, in deren Oeffnung ein verticales Rohr *d* mit seitlichem Ausflussrohr *e* eingesetzt war. Im Thoncylinder stand ein Cylinder *c* von Kupfer- oder Platinblech. Von diesem ging ein Drath *f* zum negativen Pol einer galvanischen Säule. Der Drath war in ein, in den oberen Theil der Glocke luftdicht eingefügtes, Glasrohr eingekittet. Ausserhalb war der Thoncylinder von einem zweiten, mit dem positiven Pol verbundenen Blechcylinder *i* umgeben. Der ganze Apparat stand in einem weiteren Glascylinder *h*, welcher zugleich mit dem Thoncylinder des Apparats mit Wasser oder mit einer anderen Flüssigkeit gefüllt war. Die Intensität des Stromes wurde an einem Galvanometer gemessen.



Fig. 186.



So wie die Säule geschlossen wurde, stieg die Flüssigkeit im Thoncylinder und floss aus seinem Ausflussrohre in ein untergestelltes, gewogenes Gefäss *l*.

Bei verschiedenen Versuchen wurde die leitende Oberfläche des Thoncylinders durch Bestreichen mit Harz verkleinert.

Bezeichnet *i* die Intensität des Stromes, *m* die in der Zeit einer Viertelstunde ausgeflossene Flüssigkeitsmenge in Grammen, so ergab sich unter Anderem bei einigen Versuchen:

I. Wasser. Ganze Oberfläche.

i	m	$\frac{m}{i}$
144	17,77 Grm.	1,23
108	13,26	1,23
83	10,59	1,27
60	7,46	1,24
48	5,89	1,23
36	4,47	1,24
29	3,38	1,17
	Mittel	1,23

[1]) Wiedemann, Pogg. Ann. Bd. LXXXVII, S. 321. 1852*.

$^3/_4$ der Oberfläche		1,22
$^3/_8$ " "		1,24
$^3/_{16}$ " "		1,10
$^1/_{16}$ " "		1,10

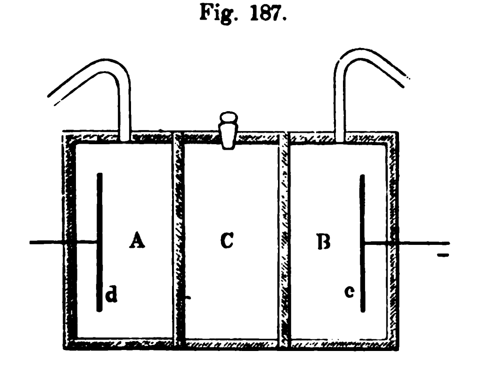
II. Kupfervitriollösung. Ganze Oberfläche.

i	m	$\frac{m}{i}$
106	2,48 Grm.	2,34
101	2,32	2,30
93	2,11	2,26
65	1,49	2,29
53,5	1,25	2,33
	Mittel	2,30
$^2/_3$ der Oberfläche		2,31
$^1/_3$ " "		2,35
$^1/_6$ " "		2,28
$^1/_{12}$ " "		2,31

Wurde die Dicke des Thoncylinders durch Abschaben verringert, so rten sich die Werthe nicht. Es folgt also aus diesen Versuchen: **Die Menge der in gleichen Zeiten durch die Thonwand geführten Flüssigkeit ist der Intensität des Stromes di- proportional und unter sonst gleichen Bedingungen von Oberfläche und Dicke der Thonwand unabhängig.**

Man kann die letzten beiden Punkte dieses Gesetzes sehr gut nach- **394** m, indem man einen Zersetzungsapparat, ähnlich dem von Daniell und Miller benutzten (Fig. 187), aus mehreren, beiderseits offenen Glascylindern zusammensetzt, welche durch verschieden dicke und mehr oder weniger weit auf ihrer Oberfläche lackirte Platten von porösem Thon getrennt sind. Füllt man alle Abtheilungen dieses Apparates mit Wasser oder Kupfervitriollösung, und leitet einen Strom hin- ı, so bleibt das Niveau der zwischen zwei beliebigen Thonplatten llichen Flüssigkeitsschicht ungeändert, so dass durch die eine nach positiven Elektrode hinliegende Thonplatte ebenso viel Flüssigkeit

Fig. 187.



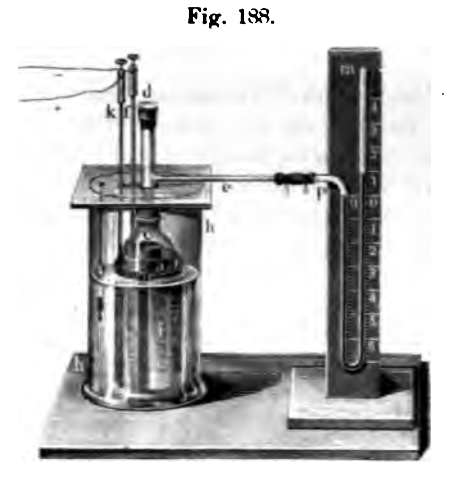
in den Zwischenraum zwischen beiden Platten eingetreten, wie durch die der negativen Elektrode zuliegende Thonplatte ausgetreten ist [1]).

395 Bei Flüssigkeiten von verschiedener Leitungsfähigkeit ergiebt sich kein so einfaches Gesetz, indess ist bei verschieden concentrirten Lösungen von schwefelsaurem Kupferoxyd die Menge der übergeführten Flüssigkeit wenigstens nahezu dem Salzgehalt umgekehrt proportional (vergl. unten).

Im Vergleich mit der durch den Strom gleichzeitig zersetzten Wassermenge ist die durch denselben Strom durch eine Wand von porösem Thon fortgeführte Menge Wasser sehr bedeutend. Letztere beträgt wohl das 5- bis 600fache der ersteren. — Die geringe Gasentwickelung, welche bei den oben angeführten, mit Wasser angestellten Versuchen im Thoncylinder eintritt, hat daher auf die Resultate keinen wesentlichen Einfluss.

396 Bei den beschriebenen Versuchen spielt stets die Reibung der Flüssigkeiten bei ihrer Bewegung durch die Poren der Thonwand eine Rolle. Man kann indess ein von jener Bedingung unabhängiges Maass der fortbewegenden Kraft des Stromes aufstellen, indem man durch einfachen hydrostatischen Druck ihrer Wirkung das Gleichgewicht hält.

Fig. 188.



Das auf den Thoncylinder des Apparates aufgesetzte Rohr wurde oben bei d geschlossen, und das an demselben befestigte Ausflussrohr e mit einem Quecksilbermanometer pm (Fig. 188) verbunden. In dem Apparat befand sich eine Lösung von Kupfervitriol. Bei Anwendung verschiedener Ströme und verschieden grosser Flächen des Thoncylinders stieg das Quecksilber im Manometer verschieden hoch.

Aus der Messung der so erhaltenen Druckhöhen folgt, dass die Druckhöhen, bis zu welchen die Flüssigkeiten durch den galvanischen Strom ansteigen, der Intensität des Stromes direct, der freien Oberfläche des Thoncylinders umgekehrt proportional sind.

Einen Beweis für dieses Gesetz liefert unter Anderem die folgende Tabelle, in der i die Intensität des Stromes, h die entsprechende Höhe

[1]) Vgl. Hittorf, Pogg. Ann. Bd. XCVIII, S. 8. 1856*.

ecksilberdruckes in Millimetern bei Anwendung einer Kupfervi-
ıng von etwa 19 Proc. Salzgehalt angiebt.

Bei ganzer Oberfläche des Thoncylinders.

	h	$\frac{h}{i}$
128	176,5^{mm}	1,38
109	147,5	1,35
97	132,5	1,37
73	100,5	1,38
65,3	89,0	1,36
58,3	80,5	1,38
45	61,0	1,36
26,5	37,5	1,41
13	19,5	1,36
		1,37 ,

o die Grösse der Oberfläche, so ist als Mittel mehrerer Ver-

	$\frac{h}{i}$	$\frac{h}{io}$
Bei ganzer Oberfläche	1,37	1,37
Bei $^7/_{10}$ der „	1,80	1,26
Bei $^4/_{10}$ der „	3,42	1,37
Bei $^2/_{10}$ der „	6,00	1,20

ı auch den Einfluss der Dicke der Thonwand zu bestimmen, wurde
04 beschriebene Apparat zur Wasserzersetzung durch eine zwi-
ine beiden Hälften gelegte Thonwand getheilt, und die eine
benso, wie es bei den soeben beschriebenen Versuchen gesche-
; einem Manometer verbunden.

· Apparat wurde mit Kupfervitriollösung gefüllt, und die Thon-
lmählich durch Abschaben dünner gemacht. Dabei ergab sich
nderem:

	Dicke der Thonwand d.	$\frac{h}{i}$	$\frac{h}{id}$
I.	4,3^{mm}	1,73	4,02
	3,8	1,60	4,21
	2,8	1,21	4,32
II.	8	3,30	0,41
	4	1,62	0,40
	1,7—2	0,73	0,43—0,36.

ist also die Druckhöhe der Dicke der Thonwände
proportional.

Bei Anwendung verschieden concentrirter Kupfervitriollösungen von bekanntem specifischem Widerstand r ergab sich:

Gehalt in Procenten.	r	$\frac{h}{i}$	$\frac{h}{ir}$
16,25	18,0	1,35	7,50
9,22	27,0	1,98	7,33
6,6	32,5	2,44	7,50
3,4	55,5	3,79	6,83
1,8	100,0	6,80	6,80

Es sind also die Druckhöhen, bis zu welchen die Lösungen von Kupfervitriol unter sonst gleichen Bedingungen ansteigen, innerhalb gewisser Grenzen nahezu ihren specifischen Widerständen direct proportional[1]).

Diese Gesetze über die Druckhöhen stimmen vollständig mit denen über die durch die elektrische Endosmose fortgeführten Flüssigkeitsmengen. Da man eine poröse Wand als ein System von Capillarröhren betrachten kann, so muss, um gleiche Flüssigkeitsmengen durch sie hindurch zu führen, der jedesmalige, hierzu angewandte hydrostatische Druck nach den Versuchen von Poiseuille und Hagen ihrer Oberfläche (der Anzahl der Capillarröhren) umgekehrt, ihrer Dicke (der Länge der Capillarröhren) direct proportional sein. Soll also der hydrostatische Druck der durch die elektrische Endosmose bewirkten Fortführung der Flüssigkeiten, welche von der Oberfläche und Dicke der Thonwand unabhängig ist, das Gleichgewicht halten, so muss derselbe jenen Bedingungen entsprechen.

Endlich ist der zur Fortführung gleicher Flüssigkeitsmengen durch eine poröse Wand erforderliche hydrostatische Druck ihrer Zähigkeitsconstante proportional. Soll also der Druck der Kraft der elektrischen Ueberführung das Gleichgewicht halten, welche dem specifischen Widerstand der Lösungen nahezu entspricht, so müsste der letztere der Zähigkeit der Lösungen ebenfalls annähernd proportional sein. Da dieser Widerstand nun innerhalb enger Grenzen dem Salzgehalt der Lösungen umgekehrt proportional ist, ebenso wie die Zähigkeit der Lösungen, so stimmt dieser Satz mit dem §. 395 ausgesprochenen Resultat, dass die Mengen der elektrisch übergeführten Flüssigkeitsmengen bei Kupfervi-

---

[1]) Wenn Matteucci (Compt. rend. T. LI, p. 914. 1860*) die elektrische Endosmose nur als eine gewöhnliche Endosmose betrachtet, welche secundär durch die chemischen Veränderungen der Flüssigkeiten zu beiden Seiten des Diaphragmas hervorgerufen wird, die beim Hindurchleiten des Stromes durch Abscheidung von Alkalien und Säuren oder Gasen auftreten, so ist diese Annahme mit Hinblick auf die Gesetze der elektrischen Endosmose durchaus unhaltbar. Auch würde dann bei plötzlicher Umkehrung der Richtung des galvanischen Stromes nicht plötzlich die Wanderung der Flüssigkeit sich gleichfalls umkehren. Wenn ferner Matteucci bei grösseren Abständen der Elektroden von der porösen Wand eine schwächere Bewegung der Flüssigkeiten bemerkt hat, so liegt dies nur in der von ihm nicht beachteten, hierbei erfolgenden Vermehrung des Widerstandes und Schwächung der Stromintensität im Schliessungskreise.

;en innerhalb enger Grenzen dem Salzgehalt umgekehrt pro-
sind. Wir kommen auf diese Beziehungen im theoretischen
Elektrolyse zurück.

eibt noch zu untersuchen, inwiefern die elektrische Endosmose 397
uss ist auf die in den früheren Paragraphen beschriebene
ung der in Lösungen befindlichen Salze von der positiven zur
Elektrode, und welches das Verhältniss der durch beide Er-
ən transportirten Salzmengen ist.
Untersuchung dieses Punktes habe ich [1]) das eine Rohr des
schriebenen Apparates, welches in dem die negative Elektrode
len Gefässe stand, oberhalb durch eine Wand von porösem Thon
n, und das Volumen, so wie den Gehalt der Lösung an der nega-
trode vor und nach der Elektrolyse bestimmt. Zugleich wurde
əm Kupfervoltameter abgeschiedene Kupfermenge gewogen. Es
ich dabei die in folgender Tabelle zusammengestellten Resul-
əlcher unter I. der Namen des gelösten Salzes, unter % der Ge-
100 Cubikcentimeter der Lösung in Grammen, unter *G* die Ge-
ge des während der Elektrolyse zur negativen Elektrode über-
Metalls in Procenten des, dem im Voltameter abgeschiedenen
tsprechenden Aequivalentes, unter *CC* die Volumzunahme der
n derselben in Cubikcentimetern, unter *g* der Gehalt dieser
meter an Metall (gleichfalls in Procenten des Aequivalentes),
əlben als unveränderte Lösung angesehen werden, unter *G* — *g*
e Differenz der beiden betreffenden Werthe verzeichnet ist.

I.	%	*G.*	*CC.*	*g*	*G—g*
ıres Kupferoxyd . .	3,793	75,27%	11,09	42,0	33,3
	3,118	74,45	13,51	42,1	32,3
	2,263	75,41	17,26	39,1	36,3
res Kupferoxyd . . .	2,778	43,1	2,07	5,7	37,4
	2,427	45,4	2,29	5,5	39,6
	2,163	46,5	3,09	6,7	39,8
	1,419	48,0	4,62	6,5	41,4
res Silberoxyd . . .	5,065	63,6	2,56	13,0	50,6
	5,048	65,6	2,75	13,9	51,7
	1,902	67,7	9,65	18,4	49,3
ıre (SO_3)	7,656	— 13,2	0,59	4,5	— 17,7
	4,736	— 11,5	1,02	4,8	— 16,3

[1]) demann, Pogg. Ann. Bd. XCIX, S 177. 1856*.

Die in der letzten Columne $G - g$ verzeichneten Werthe sind den ohne Anwendung einer porösen Wand erhaltenen Werthen für die Ueberführung der Metalle nahezu gleich, und beide Phänomene stören einander nicht; die elektrische Endosmose und die Wanderung der Ionen bei der Elektrolyse sind also von einander unabhängig.

Dasselbe Resultat hat Hittorf[1]) erhalten, als er eine Lösung von Kupfervitriol in dem durch poröse Thonwände abgetheilten Apparat (Fig. 169 S. 460) zersetzte, einmal, indem er die Fortführung der Flüssigkeit durch Verschliessen der Oeffnungen durch Glasstöpfel hinderte, dann, indem er dieselbe durch Oeffnen derselben stattfinden liess.

Ferner folgt auch aus diesen Versuchen, dass bei verschiedenen Salzgehalten die in der unveränderten Lösung übergeführten Mengen Metall g innerhalb gewisser enger Grenzen nur wenig variiren, so dass also innerhalb dieser Grenzen die Volumina der übergeführten Salzlösungen sich nahezu umgekehrt wie die Concentrationen der Lösungen verhalten.

398 Eine eigenthümliche Wirkung der elektrischen Endosmose ist von Kühne[2]) und E. du Bois-Reymond[3]) beobachtet worden:

Bringt man zwischen die Platinelektroden einer starken Grove'schen Säule einen Muskel, so contrahirt er sich zuerst, sodann zeigt er wellenartige, schnell gegen die negative Elektrode fortschreitende Verdickungen und endlich an letzterer eine andauernde Anschwellung, welche beim Oeffnen des Stromes von derselben zurückweicht und bei Umkehrung des Stromes sich zur entgegengesetzten Elektrode bewegt. Diese Erscheinung ist durch die Fortführung der Flüssigkeit im Muskel in der Richtung des positiven Stromes bedingt. Zugleich treten dann noch Veränderungen der Muskelsubstanz an den Elektroden durch die elektrolytischen Processe ein.

In ähnlicher Weise hat E. du Bois-Reymond an einem zwischen die Elektroden gebrachten Eiweisscylinder eine Anschwellung an der negativen und eine Zusammenschnürung an der positiven Elektrode beobachtet, so dass der Cylinder in gewissen Fällen die Gestalt eines abgestumpften, an der kleineren Grundfläche wie eine Rakete gewürgten Kegels annimmt. Auch wenn der Cylinder zwischen Papierbäuschen als Elektroden liegt, die mit Flüssigkeiten getränkt sind, welche den Strom besser leiten als die Flüssigkeit im Eiweiss, zeigt sich die analoge Erscheinung.

399 Wie schon oben erwähnt, kann man die poröse Wand als ein System sehr enger Capillarröhren ansehen. Es muss dann die Erscheinung der Bewegungen der Flüssigkeiten durch den Strom bei hinlänglichen Diffe-

[1]) Hittorf, Pogg. Ann. Bd. XCVIII, S. 9. 1856*. — [2]) Kühne, Reichert und E. du Bois-Reymond, Archiv 1860, S. 542*. — [3]) E. du Bois-Reymond. Monatsber. der Berl. Akad. 1860, 20. Dec. S. 885*.

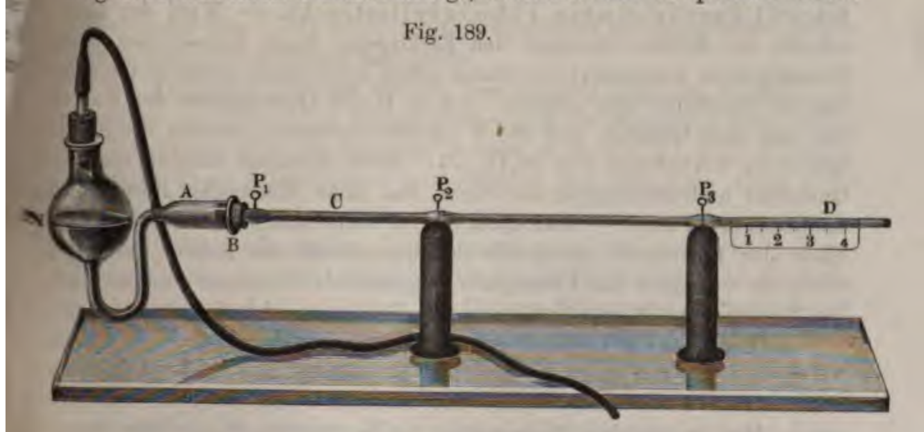
renzen des Potentials auch in weiteren Röhren hervorgerufen werden können. So hatte schon Armstrong[1]) eine Bildung eines continuirlichen Wasserstromes ohne poröse Wand unter Einfluss des Stromes einer Dampfelektrisirmaschine wahrgenommen.

Er verband zwei mit Wasser gefüllte Spitzgläser, die in einem Abstand von 0,4 Zoll von einander aufgestellt waren, durch einen feuchten Seidenfaden. Bei Verbindung des einen Glases mit dem negativelektrischen Kessel, des anderen mit der Erde, strömte zuerst das Wasser über den Faden hinweg in Gestalt einer Wassersäule in der Richtung des positiven Stromes, während bald der Seidenfaden in das mit der Erde verbundene Glas, also in entgegengesetzter Richtung hinübergezogen wurde. Dann blieb das Wasser einige Secunden, bei anderen Versuchen sogar einige Minuten in Gestalt eines Bogens zwischen beiden Gläsern ausgestreckt. In dieser Zeit konnte indess keine Volumänderung der Flüssigkeit in den Gläsern wahrgenommen werden. Wurden Staubtheilchen auf die Oberfläche des Wassers gestreut, so zeigten diese einen doppelten Strom in demselben an, einen äusseren vom positiven zum negativen Glase, und einen inneren in umgekehrter Richtung.

400

Quincke[2]) hat diese Beobachtungen weitergeführt, indem er gezeigt hat, dass auch bei Anwendung schwächerer Ströme von Reibungselektricität, sowie bei Anwendung von galvanischen Säulen von sehr grosser elektromotorischer Kraft in Capillarröhren die Ueberführung nach denselben Gesetzen erfolgt, welche ich für die porösen Wände

Fig. 189.



gefunden. — Ein Glasrohr CD (Fig. 189), in welches bei P_1, P_2, P_3 Platindräthe eingeschmolzen waren, und das in eine Glaskugel NAB

[1]) Armstrong, Phil. Mag. [3] Vol. XXIII, p. 199. 1843*. Pogg. Ann. Bd. LX, S. 355*. — [2]) Quincke, Pogg. Ann. Bd. CXIII, S. 513. 1861*.

eingesetzt war, diente zu vielen Versuchen. Das Glasrohr musste aus möglichst gut isolirendem Glase bestehen und sehr sorgfältig vor jedem Versuch durch Einsenken in concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure und Hindurchsaugen von heissem destillirtem Wasser gereinigt und unter destillirtem Wasser aufbewahrt werden. Das Wasser löst mit der Zeit an den Wänden des Rohres etwas Glas auf und sein specifischer Widerstand nimmt ab, wodurch die Verhältnisse geändert werden können; deshalb muss auch das Rohr vor den Versuchen jedesmal durch Hindurchsaugen von frischem Wasser von Neuem gereinigt werden. — Stellt man das Rohr schwach geneigt auf, drückt vermittelst Einblasen in den an den Behälter NAB angesetzten Kautschukschlauch das in letzterem befindliche Wasser in das Rohr CD hinein, bis es ein constantes Niveau angenommen hat, und verbindet zwei der Platindräthe P, sei es mit den Belegungen einer geladenen Leydener Flasche, sei es mit dem Conductor und dem Reibzeug einer in Thätigkeit befindlichen Elektrisirmaschine, so bewegt sich das Wasser im Sinne des positiv-elektrischen Stromes im Rohre, und man kann sein Ansteigen oder Sinken in demselben durch ein Mikroskop oder die Theilung bei D beobachten.

Bei Anwendung einer Leydener Batterie ergab sich, dass die Steighöhe des Wassers proportional der (durch eine Lane'sche Maassflasche gemessenen) Elektricitätsmenge in der Batterie, die Dauer des Ansteigens unabhängig von derselben ist. Ferner ist die Steighöhe unabhängig von der Oberfläche der Batterie; die Dauer des Ansteigens nimmt mit derselben ab. Die Steighöhe ist auch proportional der Länge der von der Elektricität durchströmten Flüssigkeitsstrecke. — Wird der Querschnitt des Rohres zwischen den Elektroden durch Einschieben eines Glasstäbchens vermindert, so wächst dabei unter sonst gleichen Umständen die Steighöhe sehr schnell. Als z. B. die Querschnitte des Rohres mit und ohne Glasstab sich wie 1 : 2,765 verhielten, standen die Steighöhen im Verhältniss von 16,17 : 1. Diese Zunahme scheint von der Quantität und Dichtigkeit der durch das Rohr fliessenden Elektricität unabhängig zu sein. — Man muss hierbei vermeiden, dass an dem freien Ende der Flüssigkeit gleichfalls der Querschnitt des Rohres verändert wird, da sonst der die Flüssigkeit begrenzende Meniskus und so auch der mechanische Widerstand gegen die Bewegung sich ändert.

Bei gleichem Querschnitt (bei einem leeren Rohre und einem weiteren Rohre mit eingelegtem Glasstabe) nimmt die Ueberführung mit wachsender Oberfläche der Röhrenwand sehr bedeutend zu. — Mit wachsendem Widerstande des Schliessungsbogens der Batterie (bei Einschaltung von Wassersäulen), also mit wachsender Entladungszeit, nimmt die Steighöhe hauptsächlich bei grösseren Widerständen, und namentlich auch die Schnelligkeit des Ansteigens ab. — Da nun durch Verlängerung und Verengung des Rohres zugleich die Entladungszeit zunimmt, so kann hierdurch die Steighöhe nicht beliebig

'grössert werden. — Reiner und wasserhaltiger Alkohol zeigen diesel-
ı Gesetze des Ansteigens, steigen aber stärker an als Wasser, dage-
ı nimmt bei Zusatz von Säuren und Kochsalz zum Wasser die Lei-
ıgsfähigkeit desselben zu und zugleich die Steighöhe ab.

Aehnliche Resultate wurden erhalten, als durch den Apparat der
rom von 40 oder 80 zur Säule verbundenen Grove'schen Elementen
leitet wurde. Es ergab sich die Steighöhe unter sonst gleichen
rhältnissen jedesmal proportional der Stromintensität und bei
rschiedener Länge der Flüssigkeitsstrecke proportional der elek-
omotorischen Kraft der Kette. Bei Röhren von verschiedenem
urchmesser (0,376 bis 1,99^{mm}) war bei gleicher elektromotorischer Kraft
e Steighöhe nahezu proportional dem Quadrat des Röhren-
urchmessers. — Wird aber der Querschnitt der Röhren durch Einle-
en von Glasstäben verkleinert, so folgt wiederum wie oben, dass bei
leichem Querschnitte die Steighöhe mit der Zunahme der inneren Röh-
noberfläche wächst.

Wurde die Glasröhre, in welcher der Strom durch die Flüssigkeit
rculirte, innen mit sehr verdünnter Schellacklösung benetzt und sodann
trocknet, so dass die Röhrenwand aus Schellack gebildet war, und an
s Ende des Rohres vermittelst eines Korkes ein nicht verändertes Glas-
hr gesetzt, in welchem sich das Ende des in den Röhren befindlichen
asserfadens bewegte, so war die Ueberführung des Wassers bedeuten-
r, als wenn der Schellacküberzug fortfiel. Wird die Röhre mit einem
ckeren Silberüberzug versehen, so findet die Fortführung langsamer
att. — Aehnliche Beobachtungen kann man anstellen, wenn man den
honcylinder des §. 393 beschriebenen Apparates mit ätherischer Aethe-
nchlorplatinlösung tränkt und glüht.

Bei Auflösung geringer Mengen von schlecht leitenden Stoffen, z. B.
m Glase der Röhren im Wasser ändert sich die Steighöhe kaum; wäh-
nd bei Zusatz sehr gut leitender Körper, z. B. von 0,1 Proc. Kochsalz
er 0,04 Proc. Schwefelsäure zum Wasser das Ansteigen nicht mehr
hrzunehmen ist.

Die bisher aufgestellten Gesetze entsprechen völlig den von mir ge-
ıdenen, wenn man den Widerstand w der Flüssigkeitssäule im Glasrohr
sehr bedeutend ansieht gegen den übrigen Widerstand der Schliessung.
dann E die elektromotorische Kraft der Säule, so ist die Strominten-
ät $I = \frac{E}{w}$, und die Höhe des Ansteigens nach meinen Versuchen
$= const. \, I \, . \, w = const. \, E$; sie ist also unabhängig von der Länge
d dem Widerstande der Flüssigkeit und nur der elektromotorischen
aft proportional.

Die Ueberführungen der Flüssigkeit, sowohl durch poröse Thon-
nde wie in Röhren, gelingt auch durch den Strom des Ruhmkorff'-
ıen Inductionsapparates.

400a. Während die bisher genannten Flüssigkeiten eine Bewegung in der Richtung des positiven Stromes zeigen, hat Quincke bei einer gewissen Sorte von reinem absolutem Alkohol unter Anwendung constanter galvanischer Ströme eine Ueberführung im entgegengesetzten Sinn beobachtet. Die Gesetze der Ueberführung durch poröse Wände, sowie durch Glasröhren vermittelst des Entladungsstromes der Leydener Batterie stimmen im Uebrigen mit den Gesetzen der normal gerichteten Fortführung von Wasser u. s. f. vollkommen überein. Durch Zusatz von Wasser änderte sich das Verhalten des Alkohols in das normale um. Der in der Richtung des Stromes der negativen Elektricität stattfindende Flüssigkeitsstrom zeigt sich, freilich nur unter Anwendung von Reibungselektricität, in einer innen mit Schellack bekleideten oder reinen Glasröhre auch bei Terpentinöl und bei einer alkoholischen Auflösung desselben; ist die Glasröhre aber mit Schwefel bekleidet, so wandert das Öl in der Richtung des positiven Stromes. In einem Ueberführungsapparat mit Thoncylinder (§. 393) wird gleichfalls das Terpentinöl bei Verbindung der Platinelektroden mit den Belegungen einer Batterie im Sinne des negativen Stromes fortgeführt, und zwar ist die übergeführte Flüssigkeitsmenge proportional der in der Batterie angehäuften Elektricitätsmenge. — Wird dagegen die Glasröhre des Ueberführungsapparates (Fig. 189) durch ein Schwefeldiaphragma unterbrochen, bestehend aus einem mit Schwefelpulver fest vollgestopften und beiderseits mit Seidenzeug geschlossenen Glasrohr von 30mm Länge und 3,5mm Durchmesser, so wandert in diesem das Terpentinöl im Sinne des positiven Stromes der Leydener Batterie.

In offenen Glasröhren zeigt Schwefelkohlenstoff durch den Strom der Leydener Flasche meist die normale Ueberführung; nur bei einer Glassorte die anomale. Bei Thondiaphragmen zeigt er keine Ueberführung. Ebensowenig war dieselbe überhaupt bei Steinöl, Aether, Knochenöl wahrzunehmen.

401 An die Erscheinungen der elektrischen Ueberführung der Flüssigkeiten knüpft sich ein anderes, erst neuerdings vollständiger untersuchtes Phänomen an; nämlich die Bewegung von Theilchen, welche in den Flüssigkeiten suspendirt sind.

Schon Reuss[1]) setzte in ein horizontales Prisma von feuchtem Thon zwei verticale, mit Wasser gefüllte Glasröhren ein, und bedeckte ihren Boden mit gewaschenem Sande. Beim Einsenken der Leitungsdrähte einer 74paarigen Volta'schen Säule in die Glasröhren trübte sich das Wasser des die positive Elektrode enthaltenden Glases durch Thontheilchen und der Thon bedeckte den Sand daselbst einige Linien hoch. Dagegen wurde das Wasser zu der die negative Elektrode enthaltenden Röhre übergeführt; es blieb daselbst aber klar. Auch im Wasser selbst

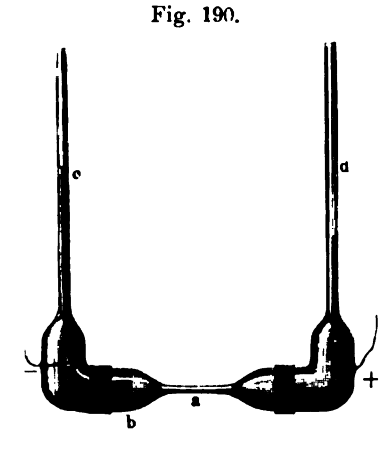
[1]) Reuss, Mém. de la soc. imp. des natural. à Moscou T. II, p. 332. 1809*.

achtete Reuss eine Bewegung suspendirter fester Theile in der tung des negativen Stromes.

Auch Faraday[1]) beobachtete eine hin- und hergehende Bewegung suspendirten Fasern in Wasser, welches zwischen zwei nahe aneinr befindlichen Platindräthen in einer hermetisch verschlossenen röhre dem Einfluss eines Stromes ausgesetzt war. Durch den k in der Röhre war die Gasentwickelung und die dadurch etwa rkte Strömung des Wassers fast ganz aufgehoben. Faraday eibt diese Erscheinung auf die abwechselnden Anziehungen und Abungen der Fasern durch die Elektroden. Auch der oben (§. 399) führte Versuch von Armstrong (l. c.) gehört hierher.

Neuerdings beobachtete Heidenhain, als er den Strom einer Säule 16 Grove'schen Elementen durch ein Blattstück der Vallisneria Länge nach hindurchgehen liess, bei 300maliger Vergrösserung unter Mikroskop eine Anhäufung der die Zellen erfüllenden Chlorophylllchen an der der positiven Elektrode zugewandten Seite der Zellen, entlich auch, wenn nach einiger Zeit das Leben derselben ertödtet E. du Bois-Reymond[2]) hat diese Bewegung sehr deutlich an den kekörnchen der Kartoffelzellen wahrgenommen. Jürgensen[3]) wies nn diese Bewegung der in Flüssigkeiten suspendirten Theilchen nach, n er unter das Mikroskop auf einer Glasplatte zwischen zwei Keilen Hollundermark die zu untersuchende Flüssigkeit brachte, welche jene Keile gleichfalls erfüllte, in der Flüssigkeit (Wasser) kleine Theilchen (Carmin u. s. f.) suspendirte und die Elektroden der Säule in die Keile einsenkte. Auch der folgende, einem Apparate von Jürgensen nachgebildete Apparat kann diese Bewegung zugleich mit der Ueberführung der Flüssigkeiten zeigen. Ein Glasrohr, Fig. 190, ist bei *a* enger ausgezogen und in dasselbe bei *b* ein Pfropf von Gyps oder Thon eingesetzt. Das Rohr wird mit zwei verticalen Röhren *c* und *d* verbunden, in welche die troden (Platin oder Kupferdräthe) eingesenkt sind, und das Rohr Wasser erfüllt, in dem Stärketheilchen suspendirt sind. Beim hleiten des Stromes steigt das Wasser in dem die negative Elektrode

Fig. 190.



[1]) Faraday, Exp. Res. Ser. XIII, §. 1568. 1605. 1838*. — [2]) E. du Boisond, Monatsber. der Berl. Akad. 20. Dec. 1860. S. 895*. — [3]) Heidenhain ürgensen, Reichert und du Bois-Reymond, Archiv 1860. p. 673*.

enthaltenden Schenkel, während man unter dem Mikroskop in dem engeren Theile des Rohres eine Bewegung der Stärketheilchen in der Richtung des negativen elektrischen Stromes beobachtet. Vermehrung der Leitungsfähigkeit des Wassers durch Zusatz von Salzen oder Säuren vermindert und hemmt endlich ganz die Bewegung desselben und der suspendirten Theilchen.

Quincke (l. c.) dagegen hat eine doppelte Bewegung der suspendirten Theilchen beobachtet. In die Flüssigkeit im Gefässe des Apparates Fig. 189 wurden einige Stärkekörnchen gebracht und dieselben durch Durchblasen von Luft durch das Glasrohr (von etwa 0,4 Durchmesser) aufgerührt. Nachdem die Flüssigkeit das Rohr ganz gefüllt hatte, wurde es an seinem Ende durch Wachs geschlossen, und durch Verbindung der eingeschmolzenen Platindräthe mit Conductor und Reibzeug einer Elektrisirmaschine ein Strom durch das Wasser im Rohr geleitet. Durch ein Mikroskop mit 30facher Vergrösserung wurde bei langsamem Drehen der Scheibe der Maschine eine Bewegung der Stärkekörnchen an der Röhrenwand im Sinne des positiven, in der Mitte der Röhre im Sinne des negativen elektrischen Stromes beobachtet. Bei schnellerem Drehen, also stärkerer Intensität des elektrischen Stromes bewegten sich die mittleren Theile schneller in letzterem Sinn, und mit ihnen bewegten sich im gleichen Sinn auch die grösseren Theilchen an der Wand, während die kleineren noch in der Richtung des positiven Stromes fortschritten. Endlich bei noch schnellerem Drehen wanderten alle Stärketheilchen im Sinne des negativen elektrischen Stromes fort. Analog wirken auch (durch Unterbrechung der Schliessung durch eine Luftschicht) einseitig gerichtete Inductionsströme und constante galvanische Ströme. Beim Durchleiten der Batterieentladung durch die Röhre schritten die Stärketheilchen erst ein wenig im Sinne des positiven Stromes fort, kehren dann plötzlich um, und fliessen schnell in der entgegengesetzten Richtung weiter.

Bei weiteren Röhren sind stärkere Stromintensitäten erforderlich, um alle Theilchen in demselben Sinne fortzutreiben; bei engeren Röhren tritt dies schon bei sehr schwachen Strömen ein.

Aehnliche Versuche stellte Quincke auch mit dem von Jürgensen angewandten Apparate an, nur dass die poröse Thonwand in demselben entfernt war.

Gerade wie Stärke verhalten sich andere in Wasser suspendirte Pulver, wie Platinmohr, fein zertheiltes Gold, Kupfer, Eisen, Graphit, Quarz, Feldspath, Braunstein, Schwefel, Schellack, Seide, Baumwolle, Lycopodium, Papier u. s. f., durch Schütteln fein vertheiltes Terpentinöl und Schwefelkohlenstoff, Gasbläschen von Sauerstoff, Wasserstoff, Luft, Elayl, Kohlensäure. Diese Gase waren in ganz enge röhrenförmige Glasfäden eingefüllt worden, die beiderseits zugeschmolzen wurden und deren eines Ende dann unter dem Wasser in dem Untersuchungsrohr abgebrochen

wurde. Durch Erwärmen konnten aus den engen Röhrchen einzelne Gasblasen in den Untersuchungsapparat eingebracht werden.

In Terpentinöl bewegt sich Schwefel wie im Wasser, im Sinne des negativen Stromes, alle anderen untersuchten Stoffe (dieselben wie beim Wasser) bewegen sich dagegen im Sinne des positiven Stromes. Terpentinöltröpfchen, Gasbläschen u. s. f. in gewöhnlichem Alkohol bewegen sich im Sinne des negativen Stromes, in dem Alkohol indess, der durch den Strom in einer Glasröhre zur positiven Elektrode geführt wird, im Sinne des positiven Stromes. Dagegen wurden Quarztheilchen oder Luftbläschen in Schwefelkohlenstoff im Sinne des positiven Stromes, in der Mitte und an der Wand in einer Glasröhre fortgeführt, in der der Schwefelkohlenstoff selbst in derselben Richtung sich fortbewegte.

Die quantitativen Gesetze dieser Ueberführung wurden an dem Apparat Fig. 189 studirt, dessen Rohr zwischen den Platinelektroden einen Durchmesser von 1,89^{mm} hatte. Derselbe wurde mit Wasser gefüllt, das Rohr fast horizontal gestellt und unter gleichzeitiger Ablesung eines Chronometers die Fortschiebung eines Lycopodiumkügelchens vermittelst eines mit Ocularmikrometer versehenen Mikroskopes abgelesen. Die Intensität des angewandten constanten Stromes wurde an einem Galvanometer mit astatischer Nadel und Spiegelablesung bestimmt. Es ergab sich die Geschwindigkeit des Theilchens proportional der Stromintensität, unabhängig von der Entfernung desselben von den Elektroden und der elektromotorischen Kraft der angewandten Säule.

Bei Anstellung dieser Versuche mit einer Leydener Batterie war der von den Theilchen bei der Entladung zurückgelegte Weg proportional der durch die Flüssigkeitssäule strömenden Elektricität, unabhängig von der Länge der Flüssigkeitssäule und der Oberfläche der Batterie. Auch änderte sich derselbe wenig, wenn durch Einschaltung einer mit Alkohol gefüllten Röhre die Entladungszeit der Batterie verlängert wurde. Das Theilchen legte im ersten Fall seinen Weg in weniger als einer halben Secunde zurück, im letzteren in längerer Zeit.

An engeren Stellen der Röhren werden die Theilchen schneller fortgeführt, so dass also ihre Geschwindigkeit mit der Stromesdichtigkeit zunimmt, weshalb auch bei den Versuchen von Reuss die Bewegung der Thontheilchen sich nur in der Lage Sand in den Röhren seines Apparates, nicht aber in dem darüber stehenden Wasser zeigte. Die bei geringen Stromintensitäten an den Wänden der Röhren in entgegengesetzter Richtung wie in ihrer Mitte fortgehenden Theilchen besitzen gleichfalls der Intensität proportionale, nur etwas geringere Geschwindigkeiten wie letztere.

Es scheint hiernach das Wasser an der Röhrenwand stets in der Richtung der positiven Elektricität fortgeführt zu werden und sodann durch die Mitte der Röhre zurückzuströmen; die in demselben suspendirten Theilchen (Stärke) scheinen aber überall einen Antrieb in der

Richtung des negativen Stromes der Elektricität zu erhalten. Bei schwachen Strömen reisst das Wasser die im entgegengesetzten Sinne ge-triebenen Theilchen an den Wänden des Rohres mit sich fort; in der Mitte desselben ist die Bewegung des Wassers der der Theilchen gl-gerichtet und beide addiren sich. So zeigt sich ein Doppelstrom d-Theilchen. Bei stärkeren Strömen wächst in Folge der Reibung an d-Wänden die Geschwindigkeit des Wassers nicht verhältnissmässig, w-aber die der suspendirten Theilchen, so dass sie sich daselbst schn-im Sinne des negativen Stromes bewegen als das Wasser im entge-gesetzten Sinn. Die Bewegungsrichtung der Theilchen ist deshalb a-allen Stellen der Röhre dieselbe, im Sinne des negativen Stromes, n-ist sie an den Wänden langsamer. Da grössere Theilchen im Verh-niss zu ihrer Masse eine kleinere Reibung am Wasser besitzen als k-nere, so werden bei gewissen Stromintensitäten erstere schon gegen d-Richtung des Wasserstromes vorschreiten, während letztere noch v-demselben mitgerissen werden. Bei Anwendung von verschiedenen f-vertheilten Substanzen in Terpentinöl ist Alles ungeändert bis auf d-Bewegungsrichtungen. (In Betreff der Erklärung dieser Erscheinung-vergl. das Cap. Theorie der Elektrolyse.)

VIII. Elektrolyse in der Kette.

402 Die primären elektrolytischen, sowie auch die secundären Erschei-nungen, in welcher Weise sie auch auftreten mögen, folgen stets dem elektrolytischen Gesetz, wie wir dies in unseren Beispielen hervorgehoben haben. Schaltet man also in einem Stromkreis gleichzeitig mehrere Voltameter ein, welche reines oder schwefelsaures Wasser, Lösungen von Alkalien oder von Alkalisalzen u. s. f. enthalten, so erscheinen in allen gleiche Mengen Wasserstoff an der negativen Elektrode.

Dieselben Vorgänge, welche in den dem Einfluss des galvanischen Stromes ausgesetzten Elektrolyten stattfinden, zeigen sich auch in den Erregungszellen selbst.

Taucht man z. B. eine Platte von Kupfer und eine Platte von chemisch reinem Zink getrennt von einander in verdünnte Schwefelsäure, so lösen sich beide nicht auf, da nach de la Rive[1]) auch chemisch reines Zink (am besten auf galvanischem Wege aus Zinklösungen an der negativen Elektrode niedergeschlagen) von verdünnter Säure nicht angegriffen wird.

Verbindet man aber die beiden Platten durch einen Drath, so entsteht ein galvanischer Strom, der den Leitungsdrath in der Richtung vom Kupfer zum Zink, die Flüssigkeit vom Zink zum Kupfer durchfliesst. In dieser dient also das Zink als positive, das Kupfer als negative Elek-

[1]) de la Rive, Bibl. univ. T. XLIII, p. 391; Pogg. Ann. Bd. XIX, S. 221. 1830.

ode. Es scheidet sich durch den elektrolytischen Process aus dem asser der verdünnten Schwefelsäure am Kupfer 1 Aeq. Wasserstoff aus, elcher in Blasen entweicht. Am Zink bildet sich 1 Aeq. Sauerstoff, r das Zink zu Zinkoxyd oxydirt, welches sich in der umgebenden äure zu schwefelsaurem Zinkoxyd löst. — Eine Platte von amalgamir- n Zink verhält sich ebenso wie eine Platte von chemisch reinem Zink.

Schliesst man daher in den Stromkreis eines einzelnen Elementes nen Wasserzersetzungsapparat, ein Kupfer- oder Silbervoltameter ein, wird in diesem genau 1 Aeq. Wasser zersetzt, 1 Aeq. Silber oder upfer abgeschieden, während sich in dem Elemente 1 Aeq. Zink auflöst.

Bei der elektrolytischen Wasserzersetzung durch ein einzelnes Ele- ent erhält man also gerade ebenso viel Wasserstoff, als wenn man das ei der Elektrolyse in der Säule verbrauchte Zink direct in verdünnter äure aufgelöst hätte.

Hat man mehrere (n) Elemente hinter einander zur Säule geordnet, geht in jedem Elemente derselbe Process vor sich, und auf jedes equivalent einer Verbindung, welches in einem in den Stromkreis ein- schalteten Zersetzungsapparate zersetzt wird, werden in der Säule im nzen n Aequivalente Zink verbraucht.

Es ist demnach die in der Säule verbrauchte Zinkmenge r Intensität des erzeugten Stromes und der Anzahl der hin- r einander verbundenen Elemente direct proportional.

403 Stellt man eine Platte von rohem käuflichem Zink einer Kupfer- atte in verdünnter Schwefelsäure gegenüber, so löst sich die erstere ter Wasserstoffentwickelung schon für sich in der Säure auf. Durch n stattfindenden elektrolytischen Process bei Verbindung beider Plat- n kann, namentlich wenn die Zinkplatte aus ziemlich reinem Metall steht und daher nur wenig von der Säure angegriffen wird, die Auflö- ung wesentlich beschleunigt werden.

Ist die Oberfläche des Zinks nicht gross im Verhältniss zur Ober- iche des Kupfers, so kann sich der elektrolytisch entwickelte ozonisirte uerstoff mit dem am Zink entweichenden Wasserstoff verbinden, und ch so das Zink ohne Wasserstoffentwickelung auflösen. Es erscheint ann nur der Wasserstoff am Kupfer allein, und das chemische Verhal- n der Kupfer- und Zinkplatte in dem sauren Wasser ist scheinbar um- ekehrt[1]).

404 Auch in den Elementen mit zwei Flüssigkeiten, die durch eine po- ise Wand von einander getrennt sind, treten ähnliche elektrolytische rscheinungen ein.

In der Grove'schen, Bunsen'schen, Daniell'schen Kette z. B. ird gegen 1 Aeq. im Voltameter zersetzten Wassers zugleich 1 Aeq.

[1]) Henrici, Pogg. Ann. Bd. LXXIX, S. 571. 1850*, vgl. auch Bd. LVIII, S. 381. 1843*.

Zink gelöst, indem sich aus der dasselbe umgebende
SO_3 + O abscheidet. Aus den das negative Metall, Platin
Kupfer umgebenden Flüssigkeiten, z. B. Salpetersäure
rem Kupferoxyd, scheidet sich auf jenen Metallen Wa
aber sogleich oxydirt wird, oder metallisches Kupfer.
fläche der Lösungen begegnet sich der aus der verdünn
schiedene Wasserstoff mit dem aus der Salpetersäure a
+ O oder dem aus dem Kupfervitriol kommenden SO
bindet sich mit diesem zu Salpetersäurehydrat und Schwef
Zugleich wird durch den Process der elektrischen En
dig Flüssigkeit in der Richtung des positiven Stromes v
platte umgebenden Schwefelsäure zu der das negative
den Flüssigkeit durch die Thonwand geführt. Durch
steigt allmählich das Niveau der Flüssigkeit an dem
Metall. Die Ueberführung ist hier nur gering, da die
sehr gut leitet. Bei Anwendung von Kochsalz oder Zink
Stelle derselben tritt sie stärker hervor. Sie zeigt sich
bei den mit Säure geladenen Elementen, wenn dieselbe
Zeit im Gebrauch waren, und so schon ein grosser Th
Bildung von Zinkvitriol verwendet ist.

Durch diese elektrisch - endosmotische Fortführun
wird zugleich die Ueberführung der an der Grenzfläch
bildeten Stoffe, so wie die gewöhnliche endosmotische
Flüssigkeit am elektronegativen Metall zu der das Zi
Lösung bis zu einem gewissen Grade gehindert.

405 Aehnliche elektrolytische Vorgänge in den Element
sehr häufig in Thätigkeit.

So entwickelt z. B. ein Gemenge von Zink- und
Wasser Wasserstoffgas, da sich durch Berührung der
Reihe kleiner galvanischer Elemente bildet, deren Str
zersetzen [1]).

Ebenso oxydirt sich z. B. Zink viel leichter an d
Wasser, wenn es mit einem elektronegativen Metall, z. B
rührung ist, als für sich, da auch hier durch das Wasser
skopische Feuchtigkeit zwischen den Metallen Ströme e
an dem Zink den Sauerstoff des Wassers abscheiden.
Wirkung des galvanischen Stromes wurde schon im
Asch beobachtet [2]).

---

[1]) Wilson, Nichols. Journ. Bd. III, S. 147; Gilb. Ann. Bd. XIV
[2]) Vgl. Alex. v. Humboldt's gereizte Muskelfaser, Bd. I, S. 472
S. 119. 1797; Fabroni, Journ. de Phys. T. XLIX, p. 348;
Ritter, Gilb. Ann. Bd. II, S. 81. 1799.

Umgekehrt wird ein schwer oxydirbares Metall (Kupfer) bei Berüh-
ng mit Wasser und Luft viel schwerer oxydirt, wenn es mit einem
chter oxydirbaren, elektropositiven (Zink) in Contact ist, als für sich,
durch die entstehenden Ströme stets Wasserstoff auf seiner Oberfläche
geschieden wird [1]).

Schon zwischen den verschiedenen Stellen ein und desselben Metal-
s und einer darauf befindlichen Feuchtigkeitsschicht können Ströme
tstehen, die elektrolytisch wirken.

Legt man z. B. auf eine polirte Zinkplatte befeuchtetes Curcumapa-
er oder blaues Lackmuspapier, so bilden sich auf ersterem roth-braune
nd auf letzterem rothe Flecke. Rothes Lackmuspapier wird an den der
öthung des Curcumapapieres entsprechenden Stellen bläulich. Unter
n rothen Flecken des Curcumapapieres, so wie den nicht veränderten
ellen des Lackmuspapieres bleibt die Zinkplatte blank; unter den nicht
ränderten Stellen des Curcumapapieres, unter den rothen Stellen des
ckmuspapieres ist sie dagegen oxydirt und angelaufen [2]). — Eine dünne
hicht Lackmustinctur, auf eine polirte Zink- oder Eisenplatte gegossen,
gt ganz ähnliche Erscheinungen. Es zeigen sich dunkle Mittelpunkte
der Lösung, um die beim Zink rothe, durch abgeschiedene Säure, beim
sen braungelbe, durch Eisenoxydhydrat entstehende Ringe sich bilden.
Liegen mehrere Mittelpunkte neben einander, so vereinen sich die
enzen der gefärbten Ringe zu unregelmässigen Linien.

Der Grund hierfür liegt in der Unreinheit der Metalle. Sie enthal-
stets Kohlentheilchen und kleine Partikelchen von heterogenen, meist
ktronegativeren Stoffen beigemengt, die in ihrer Masse ungleich ver-
eilt sind. Bei Bedecken ihrer Oberfläche mit Lackmus oder Curcuma
tstehen Ströme zwischen jenen Partikelchen und der übrigen Masse des
nks oder Eisens, durch welche an jenen die Alkalien, an dieser der
uerstoff und die Säuren der in den Pflanzensäften enthaltenen Salze
geschieden werden. — Ganz dieselben Erscheinungen würde man er-
lten, wenn man einzelne Stäubchen von Gold, Graphit, Platin, auf eine
nk- oder Eisenplatte legte, und nun ein befeuchtetes Curcuma- oder
ckmuspapier auf ihrer Oberfläche ausbreitete.

Ganz analog giebt Lackmuspapier, welches mit gesättigter Kochsalz-
sung benetzt ist, auf Zinnplatten ebenfalls rothe Flecke. Auf Kupfer-
atten geschieht dies nur zuweilen, auf Bleiplatten aber nicht.

Auf Zinkplatten giebt solches Papier weniger deutliche Flecke, als
wöhnliches Lackmuspapier; kochsalzhaltige Lackmuslösung aber keine
ecke, wohl weil hier alles an der Zinkplatte abgeschiedene Chlor sich
gleich mit dem Zink zu Chlorzink vereint, während ein Theil der aus
n Salzen des gewöhnlichen Lackmuspapieres am Zink abgeschiedenen

---

[1]) Reinhold, Gilb. Ann. Bd. X, S. 309. 1802*. — [2]) Jäger, Gilb. Ann. Bd. XI,
288. 1802*; Berzelius, Gilb. Ann. Bd. XXVII, S. 316. 1807*; auch Fechner,
hrbuch S. 428*.

Säure sich der Verbindung mit dem daselbst zugleich gebildeten Zinkoxyd entziehen könnte, und auch wegen der verschieden stark sauren Reaction der Zinksalze.

Von dieser Ungleichheit der Oberfläche kann es herrühren, dass polirtes Eisen an der Luft häufig vorzüglich an bestimmten Stellen rostet und in lufthaltigem Wasser besonders an diesen Stellen angegriffen wird; indem an denselben wahrscheinlich mehr elektronegative Theilchen in das Eisen eingesprengt sind, als anderswo, und sich vorzüglich in ihrer Umgebung aus der auf dem Eisen condensirten Luftfeuchtigkeit oder dem Wasser, in welches dasselbe eingesenkt ist, Sauerstoff abscheidet.

406 Aus denselben Gründen erklärt sich, weshalb sich käufliches Zink in verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. auf 9 Thle. Wasser) unter starker Gasentwickelung auflöst, während chemisch reines, auf galvanoplastischem Wege dargestelltes, in der Säure unlöslich ist[1]).

Auch hier entstehen zwischen dem Zink und den beigemengten Stoffen galvanische Ströme, wie wenn man das Zink mit Kupfer in Berührung gebracht hätte. An den fremden Metallen, welche meist elektronegativer sind als das Zink, scheidet sich dann der Wasserstoff, an dem Zink der Sauerstoff und die Säure ab, welche das Zink auflösen. — Somit ist die Wasserstoffentwickelung aus saurem Wasser durch Zink eigentlich ein galvanischer Process. Um hierbei eine möglichst starke Wasserstoffentwickelung zu bewirken, muss die verdünnte Schwefelsäure zwischen 25 bis 40 Procent Schwefelsäurehydrat enthalten, also den entstehenden galvanischen Strömen möglichst geringen Widerstand darbieten.

Amalgamirt man das Zink auf seiner Oberfläche mit Quecksilber, so löst sich ein Theil des Zinks in letzterem auf, und beim Abreiben mit einem Tuch werden die fremden Metalle auf seiner Oberfläche entfernt. Man hat dann nur eine ganz homogene Oberfläche von in Quecksilber gelöstem Zink, auf der keine Ströme entstehen können, die die Auflösung des Zinks bedingen[2]). Es ist dies der wahrscheinliche Grund, weshalb sich amalgamirtes Zink nicht in verdünnter Schwefelsäure löst. Will man amalgamirtes Zink dennoch auflösen und z. B. zur Wasserstoffentwickelung benutzen, so braucht man nur zu demselben Kupferfeile hinzuzulegen, wo dann durch die zwischen den heterogenen Metallen entstehenden Ströme der Wasserstoff des Wassers am Kupfer entweicht.

Eine andere Erklärung der Unlöslichkeit des amalgamirten Zinks in verdünnter Säure ist schon von Daniell[3]) gegeben worden. Derselbe nahm an, dass dasselbe sich mit einer dünnen Wasserstoffschicht bedecke, welche es vor der Auflösung schütze. Diese Abscheidung von

---

[1]) De la Rive, Bibl. univ. T. XLIII, p. 391; Pogg. Ann. Bd. XIX, S. 221. 1830* — [2]) Faraday, Exp. Res. Ser. VIII, §. 1000. 1834*. — [3]) Daniell, Phil. Trans. 1836 pt. I, p. 108*; auch de la Rive, Archives T. III, p. 161. 1843. N. S. T. XXXIV. 329. 1869*.

Wasserstoff ist leicht zu erkennen, da sich das amalgamirte Zink beim Einsenken in verdünnter Säure anfangs meist mit Wasserstoffblasen bedeckt, die beim Verdünnen der Luft über der Säure noch schneller entweichen. — Auch d'Almeida [1]) hat diese Ansicht zu bestätigen versucht.

Amalgamirt man in einer einfachen Kette die Kupferplatte, so adhäriren die Wasserstoffblasen gleichfalls; ebenso verhält sich reines Quecksilber, welches man dem Zink gegenüberstellt; die Wasserstoffblasen haften mit grosser Festigkeit an seiner Oberfläche und können durch Rühren theilweise entfernt werden, so dass die Intensität steigt.

Wird das Quecksilber mit Chlorwasserstoffsäure, das Zink mit verdünnter Schwefelsäure umgeben, so entwickeln sich die Wasserstoffblasen an ersterem viel lebhafter, da sie sich nun in einer mit einem Gase gesättigten Flüssigkeit bilden, wo sie leichter entweichen sollen. In Folge dessen würden sie, wenn in der Chlorwasserstoffsäure das Quecksilber durch eine Zinkplatte ersetzt wird, auch von letzterer leichter entweichen, als in verdünnter Schwefelsäure. Die Zinkplatte würde mithin weniger geschützt und löste sich leichter auf. — Dieselbe Wirkung hat bei Anwendung von verdünnter Schwefelsäure ein Zusatz von schwefliger Säure zu derselben. Eine amalgamirte Kupferplatte eines einfachen Elements wird durch dasselbe Verfahren entsprechend vom abgeschiedenen Wasserstoff befreit und depolarisirt. Der Wasserstoff entweicht an glatten Stellen schwerer, so dass auf diese Weise die Amalgamation des Zinks durch Glättung seiner Oberfläche ein stärkeres Anhaften der Wasserstoffblasen und so einen Schutz gegen die Auflösung bedingen könnte. Legt man daher an eine amalgamirte Zinkplatte eine Glasplatte, die sie in einer Linie berührt und mit ihr einen sehr kleinen Winkel bildet, so entweichen die Gasblasen sogleich an der Berührungslinie.

So ist auch die Polarisation der Elektroden um so grösser, je glatter die Oberflächen sind, um so kleiner, je rauher sie sind, wie z. B. im Smee'schen Element am platinirten Platin, im Poggendorff'schen Element am rauhen Kupfer.

Eine Erscheinung, welche sich an die betrachteten anschliesst, ist **407** die Fällung einzelner Metalle aus den Lösungen ihrer Salze durch andere Metalle.

Senkt man z. B. einen Eisenstab in eine Kupferlösung, so bewirken die zwischen den nicht heterogenen Stellen des Eisens entstehenden galvanischen Ströme eine Fällung des Kupfers auf demselben. Da letzteres in der Lösung elektronegativ gegen Eisen ist, so bilden sich neue Ströme, die durch die Lösung vom Eisen zu dem gefällten Kupfer strömen, und auf letzterem stets von Neuem Kupfer präcipitiren. Zugleich löst sich eine der niedergeschlagenen Kupfermenge äquivalente Menge des elek-

---

[1]) d'Almeida, Compt. Rend. T. LXVIII, p. 442. 1869*.

tropositiven Metalles, Eisen, auf. — In ganz ähnlicher Weise beobachtete d' Arcet[1]) zufällig, dass ein neben einer mit Lösung von schwefelsaurem Silberoxyd gefüllten Flasche liegender Stahlstab sich nach und nach völlig in einen gleichgestalteten Stab von reinem Silber umgewandelt hatte, indem durch einen Sprung in der Flasche ganz allmählich die Silberlösung zu dem Stab hingeflossen war und sich an demselben zersetzt hatte.

Ist aber das in der Lösung befindliche Metall elektropositiver als das hineingesenkte, so würde, selbst wenn sich im ersten Moment durch die Ungleichheit der Oberfläche des letzteren ein kleiner Theil von demselben präcipitirt hätte, dieser doch gleich darauf durch die Ausscheidung des elektronegativen Bestandtheiles der Lösung an demselben wieder gelöst werden. Nach den früher angegebenen Spannungsreihen kann man leicht bestimmen, welche Metalle durch andere aus ihren Lösungen gefällt werden. — Legirungen von Metallen verhalten sich den Metallen ganz analog. So fällt z. B. Messing Quecksilber- und Silbersalze nicht, wohl aber Kupfersalze. 12löthiges Silber reducirt noch Quecksilber. Aehnlich verhält sich auch z. B. Phosphor, der Kupfer aus seinen Lösungen reducirt u. s. f.

Sehr wesentlich ist hierbei der elektronegative Bestandtheil des Salzes in der Lösung, da mit Aenderung desselben die Stellung der Metalle in der Spannungsreihe sich ändert. — So fällt Silber wohl Gold aus einer neutralen Lösung von Chlorgold, sehr schlecht aber aus einer Lösung von Gold in Cyankalium. Ebenso fällt auch Kupfer das Quecksilber nicht aus der Lösung des schwefelsauren und salpetersauren Salzes, wohl aber aus der des Cholrides[2]).

Auch sehr schwer lösliche Salze, z. B. Chlorsilber, in Wasser suspendirt, oder sogar ganz trocken und in geschmolzenen und nachher erstarrten Stückchen, werden bei der Berührung mit Metallen (Eisen, Zink) reducirt. Es lösen sich in dem Wasser, in welchem das Salz suspendirt ist, oder in der auf dem geschmolzenen Salze aus der Luft niedergeschlagenen Feuchtigkeit nach und nach sehr geringe Mengen des Salzes auf, welche reducirt werden. In ganz trockner Luft hört selbstverständlich diese Reduction auf.

Trocknes salpetersaures Silberoxyd wird gleichfalls durch Zink, Cadmium, Zinn, Kupfer reducirt.

408 Die Reduction der Metalle kann dadurch verhindert werden, dass die Stoffe, welche durch die Verbindung des positiven Metalls mit dem elektronegativen Bestandtheil des gelösten Salzes gebildet werden, in dem Lösungsmittel unlöslich sind und so das positive Metall mit einer

[1]) d'Arcet in Becquerel u. E. Becquerel Traité. T. II, p. 83. 1855*. — [2]) Magnus, Pogg. Ann. Bd. CII, S. 15. 1857*; auch Odling, Quart. Journ. of the Chem. Soc. IV p. 283.

durchdringlichen Hülle bedecken. — So wird Kupfer durch Eisen aus allen Kupfersalzen gefällt, nur nicht aus Kupferammoniak, da sich das in Ammoniak unlösliche Eisenoxyd(oxydul) bildet.

Auch wenn die Oberfläche des elektropositiven Metalles durch die wirkung des auf ihr abgeschiedenen elektronegativen Bestandtheiles gelösten Salzes sich mit einem Stoff bedeckt, welcher eine andere llung in der Spannungsreihe einnimmt, als das Metall selbst, kann die fällung des in der Lösung befindlichen Metalles gehindert werden. he Eigenthümlichkeiten treten z. B. bei der Fällung der concentrir n Lösungen des salpetersauren Silberoxydes durch Eisen auf. (Vergl. Capitel: „Passivität“.)

4 Sind die Lösungen concentrirt, oder werden sie erwärmt, so geht Reduction meist schneller vor sich, weil dann die Leitungsfähigkeit Lösungen bedeutender ist.

Nur in einzelnen Fällen, wie z. B. bei dem Einsenken eines Eisenes in eine concentrirte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, wird Fällung durch die Concentration der Lösung verzögert oder verhinrt, da sich in diesem speciellen Falle an dem Eisen der elektronegave Bestandtheil der Lösung $NO_5 + O$ in grösserer Dichtigkeit ansamlt, und zur Bildung einer stark elektronegativen (das Eisen passividen) Hülle Veranlassung giebt, was in verdünnteren Lösungen nicht ttfindet.

Sind die Lösungen sauer, so leiten sie besser, und es wird zugleich dem Metall des Salzes Wasserstoff abgeschieden, der secundär eine e Menge des Metalles fällen kann und die Bildung einer undurchnglichen Schicht desselben auf dem fällenden Metall hindert. Hierrch wird die Fällung meist befördert. Alkoholische Lösungen leiten Strom viel schlechter, als wässerige, und bedingen leicht ein Niederlen der neugebildeten Verbindungen. Deshalb werden sie meist schwer reducirt, als die wässerigen Lösungen.

Steht das fällende und gefällte Metall ziemlich weit in der Spanungsreihe auseinander, und verdünnt sich in Folge der elektrolytischen rocesse die Lösung in der Nähe des gefällten elektronegativen Metalls, der wird sie sauer, indem sich nicht die ganze, an dem elektropositiven etall abgeschiedene Menge der Säure des Salzes mit demselben verindet, so kann dann durch die zwischen den Metallen entstehenden tröme Wasser zersetzt und eine Wasserstoffentwickelung beobachtet rerden [1]).

Hat sich ferner eine grosse Menge des elektropositiven, fällender etalles *A* gelöst, ist dagegen ein Theil des gelösten Salzes *b* durch Fäl ung seines Metalles *B* zersetzt, so enthält die Lösung einen Ueberschus

[1]) Despretz, Gilb. Ann. Bd. LXXII, S. 308. 1822*.

des aus dem fällenden Metall gebildeten Salzes *a*. — Dann können durch die zwischen den Metallen *A* und *B* stattfindenden Ströme auch Legirungen abgeschieden werden. In verdünnten und neutralen Lösungen geht dieser Process leichter vor sich, als in concentrirten und sauren Lösungen.

So sind bei der Fällung von Silberlösungen durch Kupfer die ersten Antheile des gefällten Silbers chemisch rein, die folgenden kupferhaltig. Ebenso verhält es sich bei der Fällung der Silberlösungen durch Zinn, Zink, Blei, Cadmium, Antimon.

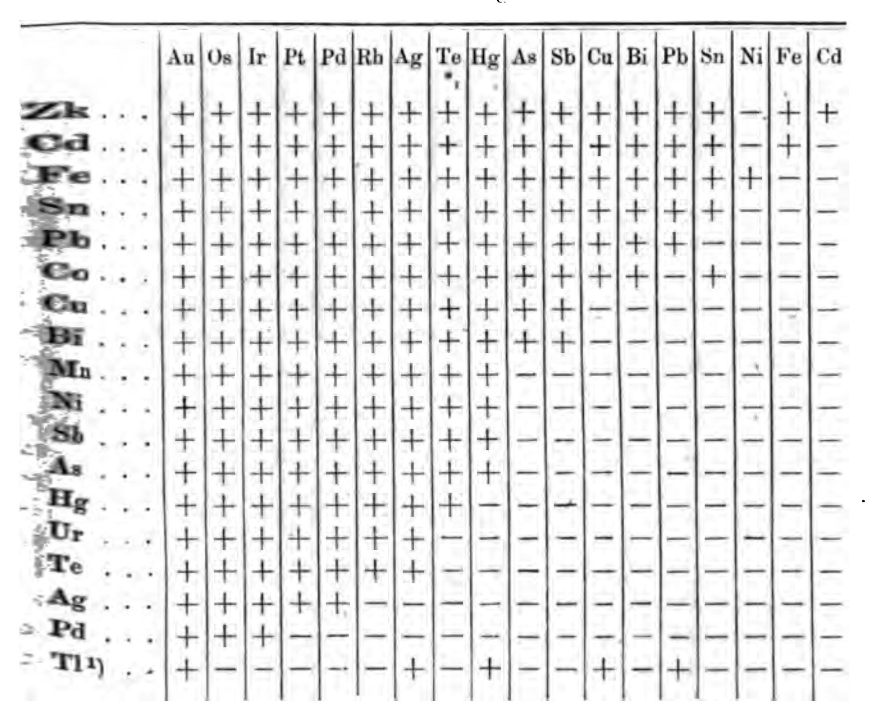
In einzelnen Fällen kann auch das gefällte Metall secundär auf die Lösung chemisch einwirken. Wird z. B. Kupfer aus einer Lösung von Kupferchlorid durch Zink oder Eisen gefällt, so kann sich Kupferchlorür bilden, welches später wieder reducirt wird.

In anderen Fällen kann, wenn das in Lösung befindliche Salz eine leicht reducirbare Säure enthält, letztere gleichzeitig mit dem abgeschiedenen Metall reducirt werden, so die Säure des in Wasser suspendirten arsenigsauren und arsensauren oder chromsauren Silberoxydes. — Ebenso können die übrigen, bei den elektrolytischen Processen beobachteten secundären Vorgänge auch hier bei der Metallfällung eintreten.

411 Nachdem wir auf diese Weise die hauptsächlichsten physikalischen Einflüsse bezeichnet haben, welche die Fällung eines Metalles durch ein anderes bedingen, wird es nicht nöthig sein, die vielen speciellen Versuche über diesen Gegenstand aufzuzählen, da dieselben mehr ein chemisches als ein physikalisches Interesse darbieten [1]. Wir begnügen uns, folgende Tabelle mitzutheilen, durch die Fischer [2] die Verhältnisse der Fällung der Metalle aus ihren Salzlösungen durch andere Metalle dargestellt hat. Dieselbe gilt für die meisten der gebräuchlichsten Salze. In der Tabelle sind in der oberen Horizontalreihe die reducirbaren, in der vorderen Verticalreihe die reducirenden Metalle mit ihrem chemischen Zeichen verzeichnet. Ein + Zeichen giebt an, dass die Reduction erfolgt; ein — Zeichen das Gegentheil.

(Siehe Tabelle auf folgender Seite.)

412 Meist scheiden sich die Metalle in lockeren, pulverförmigen oder krystallinischen Massen aus. Nur in einzelnen Fällen, wenn die Lösungen sehr verdünnt sind und die Abscheidung sehr langsam erfolgt, bilden dieselben [illegible] Stücke, so z. B. bei der S. [illegible] angeführten [illegible] Reduction des Silbers durch Eisen. Dagegen



	Au	Os	Ir	Pt	Pd	Rh	Ag	Te	Hg	As	Sb	Cu	Bi	Pb	Sn	Ni	Fe	Cd
Zk . . .	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	−	+	+
Cd . . .	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	−	+	−
Fe . . .	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	−	−
Sn . . .	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	−	−	−
Pb . . .	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	−	−	−	−
Co . . .	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	−	+	−	−	−
Cu . . .	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	−	−	−	−	−	−	−
Bi . . .	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	−	−	−	−	−	−	−
Mn . . .	+	+	+	+	+	+	+	+	+	−	−	−	−	−	−	−	−	−
Ni . . .	+	+	+	+	+	+	+	+	+	−	−	−	−	−	−	−	−	−
Sb . . .	+	+	+	+	+	+	+	+	+	−	−	−	−	−	−	−	−	−
As . . .	+	+	+	+	+	+	+	+	+	−	−	−	−	−	−	−	−	−
Hg . . .	+	+	+	+	+	+	+	+	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−
Ur . . .	+	+	+	+	+	+	+	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−
Te . . .	+	+	+	+	+	+	+	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−
Ag . . .	+	+	+	+	+	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−
Pd . . .	+	+	+	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−
Tl[1]) . .	+	−	−	−	−	−	+	−	+	−	−	+	−	+	−	−	−	−

bildet das Kupfer auf einem in verdünnte Kupfervitriollösung gesenkten Eisenstabe einen leicht abzuwischenden pulverförmigen Ueberzug. In anderen Fällen bilden die abgeschiedenen Metalle schön geformte Krystallblättchen, welche sich baumartig aneinander legen. — Wenn die Lösungen verdünnt sind und deshalb schlecht leiten, daher die Fällung langsam vor sich geht, werden die Krystalle am schönsten und regelmässigsten.

Am besten beobachtet man diese sogenannten Metallvegetationen bei der Fällung einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd durch Zink.

Steckt man durch den Kork einer Flasche, welche eine Lösung von 1 Thl. Bleizucker in 32 Thln. Wasser[2]) enthält, einen Zinkstab in die Lösung, so setzen sich an diesem zuerst kleine, schwarzgraue Kryställchen ab, aus denen blätterförmige Krystalle von Blei hervorwachsen, an welchen in Folge der zwischen ihnen und dem Zink stattfindenden Ströme immer neue glänzende Krystallblättchen sich anlegen. — So wächst allmählich ein vollständiger Baum, der sogenannte Bleibaum oder Saturnsbaum von Bleiblättchen durch die Lösung hindurch. Dabei setzen sich die neugebildeten Blättchen stets an die schon gebildeten an, so dass keine neuen Zweige des Baumes von dem Zinkstab auswachsen

---

[1]) Walter, C. Reid. Chemical News; Zeitschr. f. Chem. 1866; Polyt. Notizbl. 1866, Nr. 7, S. 111*. — [2]) Witting u. Bischoff, Gilb. Ann. Bd. LXXIV, S. 424. 1822*.

und sich zwischen die älteren legen. Dies kommt daher, dass die zwischen dem Zink und den angesetzten Bleiblättchen auftretenden galvanischen Ströme hauptsächlich in den concentrirten Theilen der Lösung fliessen, wo sie also noch nicht durch Absatz von Blei erschöpft ist. — Lösungen von basisch-essigsaurem Bleioxyd geben keinen schönen Bleibaum[1]), da in ihnen zugleich Bleioxyd niederfällt, und so der Bleiniederschlag körnig wird.

Lösungen von Silber geben einen ähnlichen Baum, den sogenannten Dianenbaum. Bei Anwendung verdünnterer Lösungen tritt die schon §. 336 erwähnte eigenthümliche Bildung des schwarzen Silbers ein. — Zinnlösungen geben entsprechend eine mit dem Namen des *Arbor Jovis* bezeichnete Metallvegetation.

413 Dass bei Verbindung eines elektropositiven Metalles mit einem elektronegativen in einer Lösung eines Salzes eine Fällung seines Metalls auf dem elektronegativen Metall stattfindet, folgt aus der Betrachtung der dabei entstehenden Ströme von selbst. — So fällt z. B. bei Verbindung von einem Zink- und Kupferblech in Kupfervitriollösung auf das Kupferblech Kupfer nieder. — Besteht hierbei das elektropositive Metall aus demselben Stoff, wie das Metall der Lösung, so scheidet sich auf dem elektronegativen Metall eine dünne Schicht des letzteren aus und der Strom hört auf; die Fällung findet nicht weiter statt. Deshalb fällt z. B. ein mit einem Silberblech verbundenes Kupferblech aus einer Kupfervitriollösung kein Kupfer aus u. s. f.

Auch ein Metalldrath, welcher in zwei verschiedene oder verschieden concentrirte, einander berührende Lösungen eintaucht, kann durch die dabei entstehenden Ströme das Metall der einen oder anderen Lösung reduciren. — Einige interessante Versuche dieser Art sind folgende:

Bucholz[2]) goss auf eine Lösung z. B. von salpetersaurem Kupferoxyd oder Silberoxyd, von Chlorzink oder essigsaurem Bleioxyd, Wasser mit der Vorsicht, dass dasselbe sich mit der Salzlösung nicht mischte. Ein Kupfer-, Silber-, Zink- oder Bleidrath wurde vertical durch das Wasser bis in die Salzlösung gesenkt. Dabei entstand ein Strom, der von dem im Wasser befindlichen Theil des Drathes durch das Wasser und die Lösung zu dem in dieser befindlichen Ende des Drathes strömte, und durch den auf dem Drath die entsprechenden Metalle gefällt wurden. — Der Versuch gelingt auch schon, wenn das Wasser oberhalb gleichfalls Salz enthält, aber viel weniger als die untere Lösung. — Ist das Wasser sauer, so nimmt die Intensität der Ströme zu, und die Reduction der Metalle geht schneller vor sich. — Ist dagegen die Salzlösung sauer, so gelingt der Versuch nicht, da jetzt das in ihr befindliche Ende des Drathes sich positiver verhält, als das in dem Wasser. — Kupfer-

---

[1]) Van Mons, Gilb. Ann. Bd. LXXII, S. 310. 1822*. — [2]) Bucholz, Gehlen's Journ. d. Chem. u. Phys. Bd. V, S. 127. 1808*.

chlorid, Eisenchlorid und Eisenvitriol werden auf diese Art nicht reducirt.

Nach **Grotthuss**[1]) scheidet sich aus demselben Grunde an einem Kupferdrath, der in eine in einem engen Reagirglase über concentrirte Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd gegossene verdünnte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd gesenkt wird, in der Silberlösung Silber in dendritischen Krystallen aus, welche allmählich zur Grenze beider Lösungen herabsteigen, wo nun in der Kupferlösung sich rothe warzige Massen von Kupfer auf den weissen Silbernadeln ansetzen. Bei Anwendung eines Zinkdrathes geschah dieser Absatz des Kupfers schneller.

Die §. 274 erwähnte, der **Daniell**'schen Kette analoge Combination von **Wach** gehört ebenfalls hierher.

Auf denselben Bedingungen beruht die Beschleunigung oder Verlangsamung der Lösung einzelner Metalle in verdünnten Säuren bei Zusatz von geringen Mengen anderer Stoffe. So wird die Schnelligkeit der Lösung des Zinks in verdünnter Schwefelsäure bei Zusatz weniger Tropfen von schwefelsaurem Silberoxyd, Kupferoxyd, Platinchlorid auf das 2,4fache, 45fache und fast 150fache gesteigert. Ja durch Zusatz von Platinchlorid löst sich Zink schon in reinem Wasser, Glaubersalz- und Kochsalzlösung u. s. f. **414**

Auch beim Eisen wird die Auflösung in verdünnter Schwefelsäure durch Zusatz von Kupfervitriol, schwefelsaurem Silberoxyd und Platinchlorid beschleunigt, durch Zusatz von arseniger Säure, Brechweinstein verzögert. Zinn löst sich in Salzsäure mit Platinchlorid etwa 16mal schneller, als in reiner Salzsäure. Auch Blei löst sich in Salzsäure bei Zusatz von Platinchlorid; ebenso Kupfer, und bei höheren Temperaturen auch Antimon [2]).

Diese Erscheinungen beruhen darauf, dass sich durch die Ströme zwischen den nicht homogenen Stellen des zu lösenden Metalls A das Metall B des zugesetzten Salzes niederschlägt. Ist dieses elektronegativer als jenes, so bewirken die jetzt zwischen beiden Metallen A und B entstehenden Ströme eine elektrolytische Abscheidung von Sauerstoff und Säure und dadurch eine schnelle Lösung des Metalles A.

Setzt sich aber das auf dem Metall A niedergeschlagene Metall der Lösung in einer undurchdringlichen, in der Säure unlöslichen Schicht auf demselben ab, oder ist das niedergeschlagene Metall elektropositiver als A und schwächt so die vorhandenen Localströme, so wird die Lösung verhindert [3]), oder verzögert.

415 Die soeben betrachteten, in Elementen von schwacher elektromotorischer Kraft auftretenden Ströme geben bei langer Dauer zuweilen Ver-

---

[1]) **Grotthuss**, phys. chem. Forsch. S. 131. 1830*. — [2]) **Millon**, Compt. rend. T. XXI, p. 37. 1845*; Pogg. Ann. Bd. LXVI, S. 449.* — [3]) **Barreswill**, ibid. p. 292.

anlassung zur Abscheidung der Ionen ihrer Flüssigkeit oder secundärer, durch Einwirkung der Ionen auf die benachbarten Körper gebildeter Verbindungen in sehr schönen Krystallen. Die Ströme müssen dabei eine sehr geringe Dichtigkeit besitzen, damit die Stoffe sich sehr langsam an den Elektroden abscheiden.

Zu solchen Darstellungen krystallisirter Körper eignet sich vorzüglich die von Bird[1]) angegebene Zerlegungszelle:

In ein Gefäss von Glas wird eine unten mit einem Thonpfropf geschlossene Glasröhre gesetzt, und das Gefäss unterhalb mit einer Kochsalzlösung gefüllt, in welche man eine Zinkplatte legt. Mit letzterer ist eine Kupfer- oder Platinplatte verbunden, die in die Glasröhre eintaucht.

Füllt man letztere mit Lösungen von Kupfer-, Eisen-, Zinksalzen, so scheiden sich die Metalle auf dem Blech in schönen Krystallen aus. Selbst Krystalle von Nickel und Kiesel (aus einer Lösung von Fluorkiesel in Alkohol) können so erhalten werden. Giesst man in die Glasröhre Quecksilber, in welches die Platinplatte eintaucht, und auf dasselbe Lösungen von Alkalisalzen, so erhält man auch die Amalgame der Alkalimetalle in sehr schönen Krystallen.

416 Becquerel[2]) hat diese langsamen Wirkungen der Ströme in Elementen, welche durch die zu zersetzenden Stoffe selbst gebildet werden, gleichfalls zu der Darstellung einer Reihe von chemischen, zum Theil schön krystallisirten Verbindungen benutzt. Er hat dabei theils die Stoffe an den Elektroden selbst abgeschieden, theils mehrere Lösungen hinter einander geschichtet, an deren Grenzflächen die betreffenden Ionen sich zu den Verbindungen vereinten. Da die einschlagenden Arbeiten hauptsächlich ein chemisches Interesse haben und für die Theorie der galvanischen Erscheinungen neue Gesichtspunkte nicht darbieten, so beschränken wir uns auf die Anführung einiger der interessantesten Versuche.

Becquerel erhielt, als er eine Kohle an einem Silberstreif durch einen Silberdrath befestigte, beide zusammen in eine Röhre voll Chlorwasserstoffsäure senkte und die Röhre fast ganz verschloss, schöne Octaëder von Chlorsilber.

Bei Vertauschung des Silbers mit Kupfer erhielt er Tetraëder von Kupferchlorür.

---

[1]) Bird, Phil. Mag. [3] Vol. X, p. 376. 1837*, Pogg. Ann. Bd. XLVII, S. 430*. — [2]) Becquerel, Ann. de Chim. et Phys. T. LIII, p. 105. 1833*; Pogg. Ann. Bd. XXXI, S. 46*. — Compt. Rend. T. LVI, p. 237. 1863*, T. LXIII, p. 5. 1866*, T. LXIV, p. 919 u. 1211, T. LXV, p. 51 u. 720. 1867*, T. LXVI, p. 77, 245, 766, 1066. 1868*; Ann. de Chim. et de Phys. T. XLI. p. 5, T. XLII, p. 225, T. XLIII, p. 131. 1819 — 30*. Vergl. auch Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. CXXVI, S 298*; Pogg. Ann. Bd. XVI, S. 306*; Bd. XVIII, S. 143*; Archives Nouv. Sér. T. XXXIII, p. 31. Gesammelt in Mém. de l'acad. des sciences. T. XXXII, p. 765. 1864*, T. XXXVI. p. 191, 229, 455, 495, 537, 663, 755, 825. 1870*. Siehe auch Becquerel und E. Becquerel, Traité d'El. T. II. p. 86 u. f. 1855*. Manche der beschriebenen Phänomene beruhen auch auf rein endosmotischen und gewöhnlichen chemischen Wirkungen.

Wurde in ein 4 bis 5 Millimeter weites Rohr Kupferoxyd gethan, hinein ein Kupferstreif gesteckt, und darüber Lösung von salpetersaum Kupferoxyd gegossen, so bildete sich durch die Einwirkung des Kueroxyds auf die Lösung ein basisches Salz. Die Lösung des salpeteruren Kupferoxyds verdünnte sich dadurch am Kupferoxyd, und es entand ein Strom zwischen dem oberen und unteren Theil der Lösung, durch elchen an den nicht im Oxyd befindlichen Theilen des Kupferstreifens Würfel von Kupferoxydul reducirt wurden. Bei zu viel Kupferoxyd ldete sich auch salpetersaures Ammoniak, bei zu wenig löste sich das upferoxydul wieder auf.

Bleiglätte, ein Bleistreif und Bleiessig gaben Dodecaëder und prisatische Nadeln von Bleioxyd.

Krystalle von Zinkoxyd wurden ebenso erhalten.

Wurde ein 1 Decimeter langes, 5 bis 6 Millimeter weites Glasrohr ten mit einer 2 bis 3 Centimeter hohen Schicht von Schwefelquecksilr, darüber mit einer Lösung von Chlormagnesium gefüllt, sodann bis f den Boden ein Bleistreif gesenkt und darauf das Rohr verschlossen, bildeten sich an den Wänden über dem Schwefelquecksilber Würfel n Bleiglanz.

Wird in das Rohr kohlensaures Silberoxyd geschüttet, darauf Was gegossen und ein Bleistreif hineingesenkt, so setzt sich unten an dem ase Silber ab, an dem Bleistreif ein Hydrat von kohlensaurem eioxyd in kleinen Lamellen.

Ein Kupferstreif giebt hierbei erst grünes kohlensaures Kupferyd, dann blaues Carbonat von Kupfer in mikroskopischen Kryllen.

Silicate von Kupfer, Silber, Blei, in ähnlicher Weise behandelt, gen Kieselsäure, welche sich in gelatinöser Form abscheidet.

Arseniate und Phosphate geben ähnliche Resultate. Arsensaures beroxyd mit Wasser übergossen setzt auf einem Bleistreifen schwarze ystalllamellen von arsensaurem Bleioxyd ab. — Bei Anwendung es Kupferstreifs bilden sich hellgrüne Krystalle von arsensaurem pferoxyd.

Chromsaures Silberoxyd, mit Wasser und einem Bleistreif, giebt romsaures Bleioxyd und mit der Zeit orangerothe Krystalle von urem chromsaurem Bleioxyd.

Wird Jodschwefel mit Wasser und einem Bleistreifen behandelt, so zen sich auf letzterem schöne Krystalle von Jodblei ab, während zuich kleine Krystalle von Jod auf dem Blei und den Wänden des Glasres sich ablagern. — Ein Zinnstreif bedeckt sich ebenso mit schönen ngerothen Nadeln von Zinnjodid.

Wird in ein Rohr Quecksilberchlorür, Wasser und eine Kupferplatte bracht, so bilden sich nach mehreren Jahren gerade rhombische Prisn von metallglänzendem Kupferamalgam. — Eine Bleiplatte liefert ichgestaltete Krystalle von Bleiamalgam.

Bringt man in ein Glasrohr etwas Thon, in welchem eine Bleiplatte steckt, die oberhalb mit einer Platinplatte verbunden ist, füllt das Glas mit concentrirter Lösung von Chromchlorid und schliesst es luftdicht, so bildet sich zuerst Chlorblei, dann entstehen orangerothe Krystalle von chromsaurem Bleioxyd.

Bei anderen Versuchen wurde in den einen Schenkel eines, an seiner Biegung durch einen Asbestpfropfen abgetheilten, Uförmigen Rohres Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd, in den anderen Kochsalzlösung gegossen; beide Schenkel werden oben durch einen Kupferstreif verbunden. Auf der positiven Seite des Kupferstreifs (in der Kochsalzlösung) setzen sich allmählich Tetraëder von 2 bis 3 Millimeter Kante von einem Doppelchlorür von Natrium und Kupfer ab.

Ebenso krystallisirende, analog zusammengesetzte Verbindungen erhielt Becquerel bei Anwendung von Chlorkalium, Salmiak, Chlorcalcium, Chlorstrontium, Chlorbaryum; ebenso auch in Nadeln krystallisirende Doppelchloride von Zinn und Kalium.

Werden die Schenkel des Uförmigen Rohres mit concentrirter Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd einerseits und von Einfach-Schwefelnatrium andererseits gefüllt und durch einen Kupferstreif verbunden, so erhält man an dem in das Schwefelkalium tauchenden Ende des Kupferstreifens Krystalle von Schwefelkupfer.

Bei Anwendung von Fünffach-Schwefelkalium setzen sich in dem entsprechenden Schenkel des U-Rohres lange weisse Nadeln eines Doppelsulfürs von Schwefelkupfer-Schwefelkalium ab.

Wird hierbei ein Kupferstreif in den die Kupferlösung enthaltenden Schenkel des U-Rohres, ein Silberstreif in die Schwefelkaliumlösung gesenkt und werden beide Streifen mit einander verbunden, so erhält man krystallisirtes Schwefelsilber, in welches sich allmählich der ganze Silberstreifen in der Lösung umwandelt.

Ein Bleistreif an Stelle des Silberstreifens giebt ebenso Schwefelblei, zuweilen auch das Doppelsulfür von Kalium und Blei in weissen Nadeln.

Auch wenn in den einen Schenkel eines U-Rohres eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, in den anderen eine gesättigte Lösung von unterschweflichtsaurem Natron gegossen wird, und beide Schenkel durch einen Silberstreifen verbunden werden, bilden sich schöne glänzende Octaëder von Schwefelsilber, indem das in der Silberlösung gebildete unterschweflichtsaure Silberoxyd secundär an dem in dasselbe tauchenden Ende des Silberstreifens reducirt wird. — Ebenso, aber schwieriger, wurden kleine, wenig beständige Krystalle von Schwefeleisen erhalten.

Werden in den oben beschriebenen Versuchen die Lösungen des Schwefelkaliums durch Lösungen von Jodkalium ersetzt, so erhält man Doppeljodüre.

Enthält der eine Schenkel des Rohres Kupfervitriollösung, der andere eine Lösung von doppelt kohlensaurem Natron, so bilden sich bei

Verbindung beider Schenkel durch einen Kupferstreifen Nadeln von kohlensaurem Kupferoxyd-Natron.

Bei Verbindung zweier Gläser voll Lösung von Kupfervitriol und Schwefelkohlenstoff-Schwefelkalium einerseits durch ein Rohr, welches mit Salpeterlösung getränkten Thon enthielt, andererseits durch einen aus Blei und Kupfer gebildeten Metallbogen, dessen Bleiende in die Schwefelkohlenstoff-Schwefelkaliumlösung, dessen Kupferende in die Kupfervitriollösung tauchte, schied sich Kupfer an dem Kupferende des Metallbogens ab. An dem Bleistreifen setzte sich in Rhombenoctaëdern krystallisirter Schwefel ab. — Genauere Analysen der dargestellten Verbindungen wären sehr wünschenswerth.

Setzt man in eine Lösung von Einfach-Schwefelnatrium eine Glasröhre, in die ein Sprung durch einen Diamant und einen darauf an den Riss gehaltenen heissen Glasstab gesprengt worden ist und füllt die Röhre mit ziemlich concentrirter Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd, so scheidet sich im Innern des Rohres an dem Sprung krystallinisches metallisches Kupfer ab, welches zuletzt die Röhre sprengt. Die Weite der Sprünge muss etwa 0,06^{mm} sein. Langsamer geschieht die Abscheidung bei Anwendung von Lösungen von schwefelsaurem und essigsaurem Kupferoxyd, noch langsamer bei Kupferchlorid, wo sich öfter ein weisser Niederschlag (Kupferchlorür?) absetzt. Später setzt sich auf dem Kupfer auch Kupferoxydul ab. Aus Lösung von salpetersaurem Silberoxyd scheidet sich hierbei im Rohre metallisches Silber, in dem Sprung und aussen krystallinisches Schwefelsilber ab; Zinnchlorür scheidet Zinn ab. — In ähnlicher Weise kann man Gold, Nickel, Cobalt, Blei u. s. w. abscheiden.

An Stelle des Glasrohres mit dem Sprung kann man zwei auf einander geschliffene Platten von Bergkrystall oder zwei Glasplatten verwenden, die eine Platte durchbohren, und auf die Oeffnung ein Uhrglas kitten, in welches man die metallische Lösung giesst, während die Platten in die Lösung des Schwefelnatriums gesenkt werden.

Bei Anwendung von Goldlösung bildeten sich hierbei zwischen den Quarzplatten Ringe von Gold. Ebenso kann man Pergamentpapier verwenden, durch welches man die das Metallsalz enthaltende Röhre unten schliesst.

Werden die Lösungen des Schwefelnatriums und des Metallsalzes direct mit einander gemischt, so scheidet sich nur Schwefelmetall, nicht das Metall selbst ab.

Werden analog Röhren unten mit Leinwand geschlossen, wird darauf eine Schicht feiner Sand oder Quarz geschüttet, senkt man dieselben in ein mit Lösung von Einfach-Schwefelnatrium gefülltes Reagirglas, und füllt sie im Innern mit Metalllösungen, so wird das Metall meist reducirt, so z. B. Kupfer aus Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd in Dendriten, die den Sand durchziehen, ähnlich auch Silber. Aus Lösung von salpetersaurem

Silberoxyd. Wendet man feinen Gyps statt des Sandes an, so kann man auf gleiche Weise auch Kobalt, Platin, Chrom (?) theilweise reduciren. Lösungen von Kali mit Traubenzucker, durch poröse Wände getrennt von Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd, geben langsam Kupfer. Lösungen von Kali und Natron allein, durch poröse Wände getrennt von Kupferlösungen, geben aber keinen Absatz von Kupfer.

Becquerel bezeichnet diese Reductionswirkungen mit dem Namen „Actions électrocapillaires". Er glaubt, dass dabei die in den capillaren Räumen angehäufte Flüssigkeit oder die Wände des Diaphragmas wie ein metallischer Leiter wirken, und so zwischen letzterem und den Flüssigkeiten auf beiden Seiten Ströme entstehen, die die Reduction des Metalls bewirken. In vielen Fällen könnte aber auch durch den Contact der beiden Lösungen in dem capillaren Raum, welcher die Mischung derselben hindert, ein Niederschlag zwischen denselben entstehen, so z. B. von Schwefelkupfer beim Contact von Schwefelnatrium und Kupferlösungen, welcher in dünnen Schichten metallisch leitet und nun mit beiden Flüssigkeiten ein galvanisches Element bildet, in welchem auf der einen Seite des Niederschlages das Metall der einen Lösung reducirt würde (vgl. §. 260 und 261). Leitet der Niederschlag in dem capillaren Raum gar nicht, so wird sich keine Reduction zeigen. Mischen sich die Lösungen bei grosser Weite der sie verbindenden Oeffnung, so ist der entstehende Niederschlag auf beiden Seiten von gleichartiger Lösung umgeben, es tritt der das Metall reducirende galvanische Strom nicht auf.

417 Auch in der Gaskette finden solche elektrolytische Vorgänge statt. Senkt man z. B. in Lösungen verschiedener Salze, z. B. von Chlorplatin, Chlorgold, Chlorpalladium, salpetersaurem Silberoxyd, Zinnchlorür eine oben geschlossene, mit Wasserstoff gefüllte Glasröhre, in welcher sich ein bis in die Flüssigkeit hineinragender Streif von platinirtem Platin befindet, so bekleidet sich bald das Platin mit dem aus jenen Lösungen reducirten Metall, indem der im Wasserstoff befindliche Theil des Platins das positive, der in der Flüssigkeit befindliche das negative Element der mit letzterer gebildeten Kette darstellt[1]). Dass hierbei die auf der Flüssigkeit des äusseren Gefässes ruhende Luft ohne Einfluss ist, hat E. Becquerel gezeigt, indem er die Flüssigkeit mit dem Platinstreif und Wasserstoff in eine ganz geschlossene Röhre einschloss. Auch hat er die zwischen Flüssigkeit und Platin stattfindenden Ströme direct nachgewiesen, indem er durch die Glasröhre von unten einen Platindrath in die Flüssigkeit einführte und diesen, wie den oberen Platinstreif, mit dem Galvanometer verband. — Eisenoxydlösungen werden ebenso zu Eisenoxydul, Salpetersäure zu Untersalpetersäure reducirt. Platinirtes Platin und

---

[1]) Smee, Phil. Mag. [3] Bd. XXV, S. 435. 1844*; Pogg. Ann. Bd. LXV, S. 470*; Poggendorff, ibid.; auch E. Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. [3] T. XXXVII, p. 385. 1853*.

schwammiges Silber reducirt ebenso Kupfer aus schwefelsaurem Kupferoxyd. Blankes Silber ist wirkungslos, ebenso Kupfer, welches durch Wasserstoff weniger stark positiv erregt wird als Platin. Bei Ersetzung des Platinstreifens durch einen Streifen von Fliesspapier im Wasserstoff wurde nur schwefelsaures Eisenoxyd zu Oxydulsalz reducirt, nicht aber Gold, Silber oder Kupfer aus ihren Lösungen niedergeschlagen. (Vergl. auch die Versuche von Beetz §. 76.)

Schliesst man ein aus zwei mit Wasserstoff und Sauerstoff gefüllten Glasröhren und mit Platinplatten gebildetes Gaselement, so erscheint durch die Elektrolyse des sauren Wassers im Element in der den Sauerstoff haltenden Röhre Wasserstoff, in der den Wasserstoff haltenden Sauerstoff. Indem diese Gase sich mit denen in den Röhren verbinden, vermindert sich das Volum der letzteren. Wenn man in den Stromkreis einer aus Gaselementen bestehenden Säule ein Voltameter einschaltet, so wird in letzterem ein Aequivalent Sauerstoff und Wasserstoff abgeschieden, während gleichzeitig in den Röhren jedes der Gaselemente eine äquivalente Menge Sauerstoff oder Wasserstoff verzehrt wird. Es wird hierdurch eine der ursprünglichen elektromotorischen Kraft entgegenwirkende Polarisation verhindert. Vollständig ist indess die depolarisirende Wirkung des Sauerstoffs in der Gassäule nicht, da bei etwas stärkeren Strömen die Stromintensität schnell und ziemlich stark sinkt[1]). — Analoge Erscheinungen beobachtet man bei Anwendung anderer Gase in den Gaselementen.

IX. Theorie der Elektrolyse.

418 Durch die in den Abschnitten I bis VIII mitgetheilten Versuche sind für den Vorgang der Elektrolyse folgende Thatsachen festgestellt:

1) Die Elektrolyse geschmolzener Elektrolyte und der wässerigen Lösungen derselben geschieht nach denselben Gesetzen; in letzteren wird fast ausschliesslich primär der gelöste Elektrolyt zersetzt, so dass in beiden Fällen die rein primären Erscheinungen dieselben sind.

2) Diese primären Vorgänge sind von der Stromesdichtigkeit und den durch die chemischen Reactionen bedingten secundären Aenderungen der Elektroden, der elektrolysirten Substanz und der Ionen unabhängig.

3) Die einfachen binären Verbindungen (Chlorblei) werden durch den Strom in gleiche Aequivalente ihrer Bestandtheile zerlegt, welche sich nur an den Elektroden abscheiden.

4) Alle anderen Verbindungen, welche ihre Bestandtheile durch doppelte Wahlverwandtschaft mit den Bestandtheilen jener einfachen Verbindungen austauschen können, sind gleichfalls Elektrolyte; ihre Ionen sind eben diese, sich austauschenden Bestandtheile.

---

[1]) Gaugain, Compt. rend. T. LXIV, p. 364. 1867*.

5) Die Gewichtsmengen der Ionen der letzteren Substanzen, welche durch einen Strom abgeschieden werden, der gleichzeitig ein Aequivalent der einfacheren Verbindungen zersetzt, sind die Mengen, welche sich bei dem Process der doppelten Wahlverwandtschaft mit den Bestandtheilen eines Aequivalents jener Verbindungen austauschen. So sind also für die elektrolytischen Vorgänge die Oxyde Fe_2O_3, Cu_2O als nach der Formel feO, cuO, die Chloride Fe_2Cl_3, Al_2Cl_3 u. s. f. nach der Formel $feCl$, $alCl$ zusammengesetzt zu betrachten, wo $fe = {}^2/_3\,Fe$, $cu = 2\,Cu$, $al = {}^2/_3\,Al$; und elektrolysiren sich demnach wie binäre Verbindungen.

In den Sauerstoffsalzen ist hiernach im **negativen** Ion die Säure und der Sauerstoff, sei es in gleichen $(K + [SO_3 + O])$ oder ungleichen $\left(K + \left[\left(\frac{PO_5}{2}\right) + O\right]\right)$ Aequivalentmengen gepaart. Auch Schwefelsäurehydrat, Jodsäurehydrat elektrolysiren sich nach der Formel $H + (SO_3 + O)$ und $H + (IO_5 + O)$.

In den eigentlichen Doppelsalzen, welche sich im Wasser nicht in ihre Bestandtheile zerlegen, ist in dem negativen Ion mit diesen Stoffen noch eins der beiden verbundenen Salze gepaart, z. B. $K + (C_4H_5O, SO_3 + SO_3 + O)$, $Na + \left(\frac{PO_5}{2} + HO + O\right)$, $K + (Ag\,Cy + Cy)$, $K + \left(\frac{Fe\,Cy}{2} + Cy\right)$, u. s. f.

In anderen Verbindungen kann mit dem positiven Ion ein anderer Stoff gepaart sein, so z. B. der Wasserstoff mit Ammoniak in $[(H + NH_3) + Cl]$, mit Morphin in $[(H + C_{34}H_{19}NO_6) + Cl]$.

Auch einzelne Oxyde können das positive Ion bilden, z. B. das Radical Uranyl im Chloruranyl $(U_2O_2) + Cl$[1]).

---

[1]) Die verschiedenen Gruppen der Elektrolyte sind zuerst von **Daniell** und **Miller** aufgestellt worden.

Sie unterscheiden zwei Hauptclassen von Elektrolyten:

1) Elektrolyte, die gleiche Aequivalente der verbundenen Ionen enthalten. Diese zerfallen in:

a. Elektrolyte mit einfachem negativen und einfachem positiven Ion, z. B. KCl, HCl, $AgCl$

b. Elektrolyte mit einfachem negativen und zusammengesetztem positiven Ion, z. B. $NH_4 + Cl$.

c. Elektrolyte mit einfachem positiven und zusammengesetztem negativen Ion, zu denen auch die Hydrate der Sauerstoffsäuren gehören, also $K + (SO_3 + O)$, $Na + (NO_5 + O)$, $H + NC_2$, $H + (SO_3 + O)$ u. s. f.

d. Elektrolyte mit zusammengesetzten positiven und negativen Ionen, z. B. $NH_4 + (SO_3 + O)$.

2) Elektrolyte aus mehreren Aequivalenten des positiven Ions und einem Aquivalent eines zusammengesetzten negativen Ions, z. B.

$$K_2 + FeCy_3,\ Na_3 + (PO_5 + O_3).$$

Diese Elektrolyte werden nach den Versuchen von **Hittorf** indess in 1 Aeq. Metall und $\frac{1}{n}$ Aeq. Anion zersetzt. —

Es wird hierbei angenommen, dass der aus Sauerstoffsalzen sich ausscheidende Complex der Säure und des Sauerstoffs ein besonderes Radical bilde, welches bei seiner Aus-

Die Verbindungen: SO_3, geschmolzene BO_3, IO_5, wasserfreie CrO_3, Cl_2, SnI_2 u. s. f. isoliren und sind Nichtelektrolyte (nicht allein, l sie aus ungleichen Aequivalentzahlen der verbundenen Stoffe beste-, denn Fe_2Cl_3 wird zersetzt). Ihre Bestandtheile können dem entechend auch nach den gewöhnlichen Erscheinungen der Wahlverwandtaft sich nicht mit denen der bekannten Elektrolyte austauschen. — imonoxyd und Wismuthoxyd im geschmolzenen Zustande werden zert; sie verhalten sich wie (fe Cl). — Die Verbindungen des Aethyls, thyls u. s. f. mit Sauerstoff, Chlor u. s. f. tauschen mit Salzen und den ihre Bestandtheile bei gewöhnlicher Temperatur nicht aus; sie d Isolatoren und Nichtelektrolyte.

6) Werden mehrere Elektrolyte hinter einander geschichtet, so dass sich an einer Trennungsfläche berühren, so werden die Ionen derselbeim Hindurchleiten des Stromes an den Elektroden und an der nnungsfläche ausgeschieden. Die an letzteren auftretenden Ionen verden sich, so dass keines der Ionen daselbst frei wird. Man kann hierch zuweilen die Ionen der Verbindungen bestimmen. So wird z. B. einer wässerigen Lösung von Jodsäure nicht die wasserfreie Säure, sondern Jodsäurehydrat, $H + (IO_5 + O)$, zersetzt, weil, wenn Jodre an der negativen Elektrode, Schwefelsäurehydrat, Chlorwasserstoffre u. s. f. an der positiven Elektrode angehäuft wäre, im ersten Fall der Trennungsfläche sich z. B. $SO_4 + {}^1/_5 I$, $Cl + {}^1/_5 I$, bilden müsste, bindungen, die nicht existiren. Im zweiten Fall würde sich einfach - SO_4 und $H + IO_6$ daselbst bilden. —

7) In Gemischen von Elektrolyten theilt sich der Strom je nach n Gewichtsmengen und relativen Leitungsfähigkeiten zwischen denen. Da also Wasser sehr schlecht leitet, durchfliesst in wässerigen ıngen von Salzen der Strom fast nur das Salz.

8) Ausser der Abscheidung der Ionen beobachtet man eine

---

dung in seine Bestandtheile zerfalle. Es ist dann z. B. $SO_3 + O = SO_4 =$ Oxyn, $NO_5 + O = NO_6 =$ Oxynitrion, $C_2O_3 + O = C_2O_4 =$ Oxyoxalion, und die rolyse der Sauerstoffsalze geht, wie die der Haloidsalze, durch einfache Trennung des lradicals von dem zusammengesetzten (Oxy-) Radical vor sich.

Man darf hierbei nicht die Radicale mit den gleich zusammengesetzten, schon be-;en Verbindungen verwechseln. Denn z. B. bei der Elektrolyse von oxalsau-Kali treten an der positiven Elektrode nicht 2 Aeq. Kohlensäure auf, sondern Oxal- und Sauerstoff, und nur secundär bildet sich eine geringe Menge Kohlensäure durch indung beider. Das Oxyoxalion, C_2O_4, zerfällt also bei der Abscheidung in C_2O_3 und nicht in $2CO_2$.

Eine Schwierigkeit bietet die Phosphorsäure in ihren drei Modificationen, denn man te entsprechend drei Oxyphosphionradicale annehmen und zwar z. B. wäre das

3-basische phosphorsaure Natron $= 3\,Na + PO_8$,
2- „ „ „ $= 2\,Na + PO_7$,
1- „ „ „ $= 1\,Na + PO_6$.

Dass diese Annahmen nicht richtig sind, vielmehr diese Salze jedesmal in 1 Aeq. ll und die mit diesem einen Aequivalent verbundene Menge des negativen Ions zer-, ist von Hittorf gezeigt worden, dessen Resultate die im Text aufgestellten ergeben.

Anhäufung des (gelösten) Elektrolyten an der einen oder anderen Elektrode.

9) Ferner wird in Lösungen von Elektrolyten durch enge Oeffnungen nicht nur der Elektrolyt, sondern die ganze Lösung desselben in der Richtung des Stromes (selten entgegen derselben) fortgeführt. In der Lösung suspendirte Theilchen fein vertheilter Körper zeigen gleichfalls eine solche Bewegung.

419 Die hier aufgezählten Thatsachen sind nun näher zu begründen, resp. durch geeignete Hypothesen zu erklären.

Zunächst versuchte man die Ionen der verschiedenen Elektrolyte nach gewissen Principien zu gruppiren.

So meinte Faraday die einfachen Stoffe in zwei Abtheilungen theilen zu können, von denen die einen meist als elektronegative, die anderen als elektropositive Bestandtheile der Verbindungen auftreten.

Als Anionen oder elektronegative Bestandtheile würden demnach zu zählen sein:

Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod, Cyan, Schwefel, Selen.

Als Kationen oder elektropositive Bestandtheile:

Wasserstoff und die Metalle.

Indess ist diese Scheidung nicht allgemein durchzuführen, da, wie wir schon erwähnt haben, derselbe Stoff (Jod) in zwei Verbindungen (Jodwasserstoff und Chlorjod) einmal als Anion, dann auch als Kation auftreten kann.

420 Könnte man einfache binäre Verbindungen aus den verschiedensten Elementen herstellen, welche elektrolysirbar wären, so würde wahrscheinlich eine Reihefolge aller Elementarstoffe sich ergeben, in welcher jeder zuerst genannte Körper in seiner Verbindung mit jedem folgenden als Anion aufträte. So würde die Reihefolge der Salzbildner wahrscheinlich sein:

— Chlor, Brom, Jod, +

da sowohl im Chlorjod als im Bromjod das Jod der elektropositive Bestandtheil ist. — Doch ist diese Reihefolge noch nicht durchzuführen. Einmal können wir eine grosse Reihe binärer Verbindungen nicht darstellen, dann werden auch einzelne Elementarstoffe aus ihren Verbindungen zwar an den Elektroden abgeschieden, aber ihr Vorkommen ist entschieden nur secundär. So ist z. B. der Stickstoff, welcher an der positiven Elektrode bei der Elektrolyse des wässerigen Ammoniaks auftritt, sicher nur durch die secundäre Einwirkung des aus dem Wasser daselbst abgeschiedenen Sauerstoffs auf das Ammoniak gebildet. Ebenso wird, wenn bei der Elektrolyse der Salpetersäure der Stickstoff an der negativen Elektrode sich zeigt, derselbe nur secundär durch die Reduction der Salpetersäure durch den an jener Elektrode abgeschiedenen Wasserstoff erzeugt. Wir dürfen daher aus diesen Versuchen nicht unmittelbar schliessen, dass der Stickstoff im Ammoniak der elektronega-

in der Salpetersäure der elektropositive Bestandtheil sei. Ebenso dürften wir einen analogen Schluss in Bezug auf den Schwefel ›n, der aus der concentrirten Schwefelsäure, wahrscheinlichst secun-ın der negativen, aus Schwefelkalium aber primär an der positiven rode abgeschieden wird. Nur im letzteren Falle wäre der Schwe-tschieden der elektronegative Bestandtheil der Verbindung.

)ennoch hat man versucht, die Elemente nach ihrem elektrischen lten in eine Reihe, die sogenannte elektrochemische Reihe, zu n. Dabei wurde das bekannte elektrolytische Verhalten einzelner r berücksichtigt, also des Chlors, Brom, Jods in ihren Verbindun-ferner, dass z. B. Sauerstoff in den bekannten elektrolysirbaren Ver-ngen stets als elektronegativer Bestandtheil, die Metalle und Was-ff als elektropositive Bestandtheile auftreten; dass gewisse Körper, ie Salzbildner, Schwefel u. s. f., dem negativen Sauerstoff nahe ste-nüssen, da sie aus ihren Verbindungen bei der Elektrolyse doch an der positiven Elektrode sich abscheiden. Sodann zeigt sich, dass elektronegativen Körper in ihrer Verbindung mit Sauerstoff meist Sauerstoffsäuren geben, welche ja den einen Bestandtheil des nega-Ions der Sauerstoffsalze ausmachen. Deshalb werden diejenigen me-hen Körper, welche vorzugsweise stärkere oder schwächere Säuren rer Verbindung mit Sauerstoff geben, gleichfalls nach der negati-Seite der Metallreihe hin gestellt. — Ferner hat man die Körper, Verbindungen mit Sauerstoff durch reducirende Mittel sehr schwer zbar sind, weiter nach der positiven Seite aufgeführt, indem man an-dass die stärkere chemische Anziehung der Stoffe auch eine grössere ische Differenz derselben bedingte. — Bei der Reihe der Metalle hat ıuch wohl diejenigen Metalle nach der positiven Seite hin gestellt, e die anderen Metalle aus den Lösungen ihrer Salze fällen, obgleich ›i sich die Reihefolge der Metalle mit dem elektronegativen Be-theil der Salze ändern kann. — Endlich hat man die Stoffe zusam-estellt, welche ähnliche chemische Eigenschaften besitzen, und den-›n, welche die mittleren Eigenschaften von zwei anderen haben, zwischen letzteren ihre Stellen angewiesen.

So hat Berzelius [1]) nach mehreren Abänderungen zuletzt folgende ·ochemische Reihe aufgestellt, in welcher die elektronegativeren Kör-uerst genannt sind:

(Siehe auf folgender Seite.)

Die erste Reihe in Gilb. Ann. Bd. XLII, S. 45. 1812*; die letzte in seinem ıch 5. Aufl. Bd. I, S. 118. 1843*.

—	Vanadin.	Gold.	Cadmium.	Lanthan.
Sauerstoff.	Molybdän.	Osmium.	Kobalt.	Yttrium.
Schwefel.	Wolfram.	Iridium.	Nickel.	Beryllium.
Selen.	Bor.	Platin.	Eisen.	Magnesium.
Stickstoff.	Kohlenstoff.	Rhodium.	Zink.	Calcium.
Fluor.	Antimon.	Palladium.	Mangan.	Strontium.
Chlor.	Tellur.	Quecksilber.	Uran.	Baryum.
Brom.	Tantal.	Silber.	Cerium.	Lithium.
Jod.	Titan.	Kupfer.	Thorium.	Natrium.
Phosphor.	Kiesel.	Wismuth.	Zircon.	Kalium.
Arsen.	Wasserstoff.	Zinn.	Aluminium.	+
Chrom.		Blei.	Didym.	

Bei der Aufstellung dieser Reihe ist vielen Stoffen ihre Stelle nur nach ihrem allgemeinen Charakter angewiesen, und sie bedarf gewiss noch mancher wesentlicher Abänderungen. Indess ist dies nach dem gegenwärtigen Zustande unserer Kenntnisse nicht anders zu erwarten.

421 Es ist ferner zu begründen, weshalb die durch den Strom von einander geschiedenen Ionen der Elektrolyte nur an den Elektroden frei auftreten, nicht aber an anderen Stellen des Elektrolyten, wo derselbe ebenfalls vom Strome durchflossen wird.

In frühester Zeit nahm man an, dass durch die Verbindung der beiden Elektricitäten mit dem Wasser sich resp. Sauerstoff und Wasserstoff bildeten, und glaubte einen Beleg für diese Ansicht darin zu finden, dass auch Wasser in den beiden Schenkeln eines Uförmigen Rohres, dessen untere Biegung mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt war, ohne Zersetzung der letzteren an den Elektroden in beiden Schenkeln Wasserstoff und Sauerstoff entwickelte. Man glaubte, durch langes Durchleiten des Stromes alles Wasser in beiden Schenkeln in Sauerstoff und Wasserstoff überführen zu können [1]. — Man wusste damals noch nicht, dass auch die Schwefelsäure Wasser enthält, mit diesem an der Elektrolyse theilnimmt, und so durch sie keine vollständige Trennung der beiden Wassermengen in den Schenkeln des Rohres stattfindet.

421a Eine andere, jetzt ganz allgemein gültige Ansicht ist diejenige, zu der Grotthuss [2]) im Jahre 1805 die erste Basis gelegt hat [3]).

Man denkt sich, die Aequivalente der zu einer binären chemischen Verbindung vereinigten Elemente, z. B. Chlor und Wasserstoff, seien im natürlichen Zustande mit gleichen Mengen neutraler Elektricität gela-

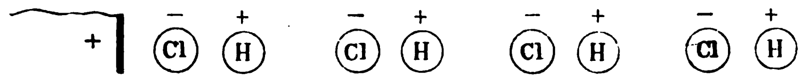
[1]) Ritter, Pfaff und Andere. — [2]) Grotthuss, phys.-chem. Forschungen S. 115. 1820*. — [3]) Man sah früher die Zersetzung des Wassers als eine der einfachsten elektrolytischen Erscheinungen an und bezog deshalb alle Theorieen der Elektrolyse auf dieselbe. Da nach neueren Erfahrungen das Wasser selbst nicht zersetzt wird, wollen wir stets an seine Stelle einen anderen einfachen Elektrolyt, z. B. Chlorwasserstoffsäure, setzen.

den. Bei ihrer Verbindung zu Chlorwasserstoff sollen sich die Elektricitäten in ihnen so vertheilen, dass der eine Bestandtheil ebenso viel positive Elektricität mehr enthält als vor der Verbindung, wie der andere negative Elektricität. Der elektropositive Bestandtheil, also in unserem Beispiele der Wasserstoff, würde sich mit positiver, der elektronegative Bestandtheil, Chlor, mit ebenso viel negativer Elektricität laden. Beide Elektricitäten sind, wie die beiden verbundenen Stoffe, an einander gebunden; so dass wir ein Atom Chlorwasserstoff durch die Formel

$$\mathrm{H\,Cl} = \overset{+}{\text{(H)}}\ \overset{-}{\text{(Cl)}}$$

darstellen könnten.

Liegt nun eine Reihe solcher Molecüle neben einander, und werden an beide Seiten dieser Reihe die Elektroden gelegt, welche mit den, von den Polen der Säule kommenden, entgegengesetzten Elektricitäten geladen sind, so verbreiten sich dieselben nach den im Capitel II. entwickelten Gesetzen ebensowohl über die Oberfläche des Elektrolyten, wie über die der metallischen Leiter. Durch diese Elektricitäten werden, wie in den Metallen die elektrischen Massen selbst, so in dem Elektrolyte die mit denselben geladenen Ionen nach entgegengesetzten Richtungen bewegt. — Zunächst richten sich demnach alle Chlorwasserstoffmolecüle so, dass sie ihre mit positiver Elektricität geladene Wasserstoffseite gegen die negative Elektrode, ihre mit negativer Elektricität geladene Chlorseite gegen die positive Elektrode hin wenden, so dass dadurch die zwischen den Elektroden befindlichen Chlorwasserstofftheile eine geordnete Reihe wie in folgender Figur bilden.



Werden die bewegenden Kräfte grösser, als die Anziehung des Wasserstoffs und Chlors in den Chlorwasserstoffmolecülen gegen einander, so reisst sich an der positiven Elektrode das Chlor des ersten Molecüls von dem mit ihm verbundenen Wasserstoff los. Die negative Elektricität des Sauerstoffs vereint sich mit einer gleichen Menge positiver Elektricität der Elektrode, und das entwickelte Chlor ist unelektrisch. Der Wasserstoff des ersten Chlorwasserstoffmolecüls vereint sich in demselben Moment mit dem Chlor des nächstliegenden Chlorwasserstoffmolecüls an irgend einer Stelle des Molecularabstandes beider Atome u. s. f., bis zuletzt der der negativen Elektrode zunächst gelegene Wasserstoff sich an dieser gleichfalls nach Neutralisation seiner positiven Elektricität durch die negative der Elektrode unelektrisch ausscheidet. — Die neu gebildeten Chlorwasserstoffatome legen sich gleich nach ihrer Bildung so um, dass sie ihre Chlorseite der positiven, ihre Wasserstoffseite der negativen Elektrode zukehren, und die Zersetzung beginnt von Neuem.

Statt dieser abwechselnden geradlinigen Bewegung der Elemente zu einander und Drehung der neu gebildeten Molecüle um ihre Gleichgewichtslage, nahm Grotthuss mehr eine Vorbeischiebung der Chlor- und Wasserstoffatome (nach ihm für die Elektrolyse des Wassers der Sauerstoff und Wasserstoffmolecüle) an; Gmelin [1]) dagegen, dass sie sich bei der Einstellung in ihre neuen Lagen nach der Wiedervereinigung und darauf folgenden neuen Scheidung in Schlangenwindungen an einander vorbei bewegten.

422 In früherer Zeit nahm man an, dass diese Anordnung und Trennung der Atome nur durch die, an den Elektroden selbst angehäuften, entgegengesetzten Elektricitäten bedingt wäre. Grotthuss selbst meinte, auf die entgegengesetzt geladenen Bestandtheile würde eine Anziehung oder Abstossung von den Elektroden der Säule ausgeübt, und diese bewirkte ihre Bewegung. Dann würde aber die bewegende Kraft in der Mitte einer Flüssigkeitssäule, welche die Elektroden verbindet, viel schwächer sein, als an den Elektroden selbst. Auch Davy betrachtete die Elektrolyse als durch eine Anziehung der Ionen durch die Elektroden bedingt. Die Kraft der entgegengesetzten Elektricitäten sollte bis zur Mitte des Elektrolytes abnehmen, welche nothwendig neutral wäre. Er wollte sogar die Abnahme dieser Anziehung mit der Entfernung von den Polen dadurch bewiesen haben, dass aus einer Lösung von schwefelsaurem Kali, welche durch eine 4 Zoll lange Wasserschicht von den beiden Elektroden getrennt war, nicht sichtlich die Säure zur positiven Elektrode geführt wurde, während dies stattfand, als die Wasserschicht nur 2 Zoll lang war [2]). Indess hängt diese Erscheinung nur davon ab, dass die Säure bei der längeren Flüssigkeitsschicht auch eine viel längere Zeit braucht um zur positiven Elektrode zu gelangen.

Endlich hat de la Rive [3]) gemeint, die Elemente der binären Verbindungen, z. B. des Chlorwasserstoffs, verbänden sich mit den von den Elektroden kommenden Elektricitäten, das Chlor mit der negativen, der Wasserstoff mit der positiven. Diese mit Elektricität beladenen Stoffe würden durch die Flüssigkeit zu den die entgegengesetzten Elektricitäten enthaltenden Elektroden gewissermaassen latent übergeführt.

Dass indess, wie dies schon Grotthuss und Davy annahmen, die Elektrolyse alle auf dem Wege des Stromes liegenden Theile des Elektrolyten betrifft, ist durch die vielen Versuche über die Zersetzung mehrerer hinter einander geschichteter Lösungen bewiesen.

In Betreff der scheinbaren Ausnahmen hiervon bei der Ueberführung von Säuren durch Lackmustinctur, ohne dass letztere dabei geröthet wird, haben wir schon §. 389 das Nöthige gesagt.

---

[1]) Gmelin, Pogg. Ann. Bd. XLIV, S. 6. 1838*. — [2]) Davy, Phil. Trans. 1807, p. 42*; Gilb. Ann. Bd. XXVIII, p. 178*; vgl. auch Riffault u. Chompré, Ann. de Chim. T. LXIII, p. 77. 1807*; Gilb. Ann. Bd XXVIII, S. 115*. — [3]) De la Rive, Ann. de Chim. T XXVIII, p. 201. 1825*.

Die von Pouillet (§. 376) in Folge der von ihm beobachteten Verdünnung einer der Elektrolyse unterworfenen Lösung von Chlorgold an der negativen Elektrode aufgestellte Ansicht, dass die elektrolytische Action nur von der negativen Elektrode ausginge, kann hiernach auch nicht mehr ihre Gültigkeit bewahren.

Jedenfalls muss man nach den neueren Erfahrungen über die Vertheilung der Elektricität auf der Oberfläche aller Leiter annehmen, dass ebenso wie die Intensität, so auch die zersetzende Kraft des Stromes in allen von ihm durchflossenen Querschnitten des Elektrolytes dieselbe ist, und so an allen Stellen gleichmässig Zersetzungen und Wiedervereinigungen der Ionen stattfinden.

423 Ganz in derselben Weise, wie beim Chlorwasserstoff, könnte man die Elektrolyse anderer binärer Verbindungen, auch der aus einem einfachen und einem zusammengesetzten Ion oder aus zwei zusammengesetzten Ionen bestehenden Verbindungen erklären. Man müsste auch in ihnen eine entgegengesetzte elektrische Ladung ihrer Ionen annehmen. — Um diese letztere zu erklären, hat man verschiedene Theorien aufgestellt.

Ampère[1]) nahm an, die Atome der einfachen Körper enthielten so zu sagen in chemischer Verbindung eine zu ihrer Constitution gehörige, unwandelbare Quantität freier positiver und negativer Elektricität. In Folge dieser Ladung bänden sie eine gleiche Quantität der entgegengesetzten Elektricität des umgebenden Raumes und erschienen daher für gewöhnlich unelektrisch. Träfen zwei solche entgegengesetzt geladene Atome zusammen, so würden sie in Folge der Anziehungen ihrer freien natürlichen Elektricitäten an einander festgehalten, und die an ihnen gebundene Elektricität des Raumes entwiche. — Hiernach müsste ein bestimmtes Element in allen seinen Verbindungen je nach seiner ursprünglichen Ladung nur als positiver oder nur als negativer Bestandtheil auftreten können. Indess ist dies nicht richtig.

So ist z. B. im Jodkalium das Jod der negative Bestandtheil, im Bromjod aber der positive. Bei der Elektrolyse des Jodkaliums geht daher das Jod zur positiven, bei der des Bromjods zur negativen Elektrode.

424 Besser schliessen sich den Resultaten der Beobachtung die folgenden Theorieen an:

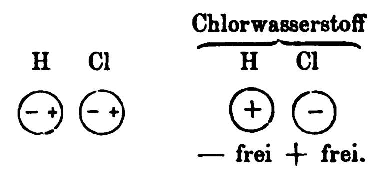
Nach Berzelius[2]) sollen z. B. beim Zusammentreffen von unelektrischem Wasserstoff und Chlor und anderen zu einer Verbindung sich vereinenden Körpern die Elektricitäten aus ihrem Gleichgewichtszustande kommen, gerade wie wenn eine Zink- und Kupferplatte einander berühren. Das Chlor sollte hierbei sich mit negativer, der Wasserstoff mit positiver Elektricität laden. Wenn beide Elemente sich chemisch mit einander

---

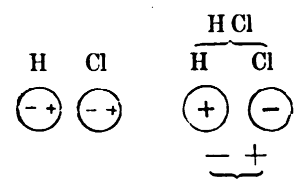
[1]) Ampère, Journ. de Physique T. XCIII, p. 450. 1821* und Becquerel, Traité T. I, p. 176. 1834*. — [2]) Berzelius, Schweigg. Journ. Bd. VI, S. 125. 1812*.

verbinden, sollten diese Elektricitäten sich unter Licht- und Wärmebildung mit einander vereinen.

Da aber die Elemente Chlor und Wasserstoff im gewöhnlichen Zustande unelektrisch sind, so glaubte man diese Hypothese nur festhalten zu können, wenn man zugleich annahm, dass die, jenen Elektricitäten entgegengesetzten, elektrischen Massen beim Zusammentreffen der Atome gleichfalls vertheilt und bei ihrer Verbindung frei würden. So würde der die chemische Verbindung begleitende elektrische Process durch folgendes Schema dargestellt werden:



Nach einer zweiten Theorie von Fechner[1]) würde das Auftreten der freien Elektricitäten nicht nothwendiger Weise stattfinden. Nach dieser Theorie würde bei der Berührung von Wasserstoff und Chlor ein Theil der positiven Elektricität des Chloratoms sich mit einer gleich grossen Menge der negativen Elektricität des Wasserstoffatoms zwischen beiden Atomen vereinen, und dadurch die Licht und- Wärmeerscheinungen bedingt sein, welche die Verbindung begleiten. In der Verbindung behielte das Chlor negative, der Wasserstoff positive Elektricität. Folgendes Schema stellt diesen Vorgang dar:



Nimmt man an, dass bei der Berührung von Chlor und Wasserstoff, wie bei der Berührung von Kupfer und Zink die Ladung derselben nur in Folge einer ungleichen Anziehung gegen die entgegengesetzten Elektricitäten bedingt ist, so bedarf man dieser complicirteren Vorstellungen nicht (vergl. §. 10 und 34).

425 Nach der Annahme von Fechner, wie auch von Berzelius, würde jedes Atom Wasserstoff in seiner Verbindung im Chlorwasserstoff eine bestimmte Quantität negativer Elektricität $-q$, jedes Atom Chlor eine gleiche Quantität $+q$ weniger enthalten als im ungebundenen Zustande.

Nehmen wir an, dass eine vom positiven Pol der Säule kommende Elektricitätsmenge $+q$ sich in Folge der Vertheilung der Elektricitäten

[1]) Fechner, Pogg. Ann. Bd. XLIV, S. 39. 1838*.

Schliessungskreise in der Weise durch die metallischen Leiter fort-
ınzt, dass sie in jedem folgenden Element des Leiters die Elektricität
q bindet und dafür $+q$ frei macht u. s. f., so gelangt so durch auf
ander folgende Zersetzung und Vereinigung $+q$ zur positiven Elek-
de. Kommt nun $+q$ an der positiven Elektrode mit dem $-q$ ent-
tenden Chlor des ersten Chlorwasserstoffmolecüls zusammen, so ver-
en sich beide Elektricitäten in letzterem, und das Chlor entweicht mit
q beladen und unelektrisch. Der frei gewordene, mit $+q$ geladene
sserstoff des ersten Molecüls verbindet sich mit dem ihm entgegen-
nmenden, mit $-q$ geladenen Chlor des zweiten Moleküls u. s. f. So
let auch zwischen den Molecülen des Elektrolyten dieselbe beständige
setzung und Wiedervereinigung der Elektricitäten $\pm q$ statt, wie in
metallischen Leitung, und die Intensität des Stromes innerhalb des
ktrolytes muss dieselbe sein, wie in der übrigen Leitung. Der Ver-
t an Chlorwasserstoff findet bei unserer Betrachtung bei den Elektroden
bst statt, denn die übrigen Chlorwasserstoffatome bleiben in ihren gegen-
tigen Abständen. Es treten daher an den Elektroden selbst von den
nachbarten Theilen der Lösung neue Chlorwasserstoffmolecüle ein, um
n zwischen den Elektroden befindlichen, durch das Austreten der Ionen
kürzten Faden wieder zu vervollständigen.

Durch eine andere Auffassung der elektrischen Vorgänge bei der **426**
reinigung der Elemente ist Kohlrausch[1]) auf eine eigenthümliche
ıwierigkeit gestossen.

Wenn sich 1 Aeq. unelektrischer Wasserstoff und 1 Aeq. unelektri-
es Chlor zu Chlorwasserstoff verbinden, so soll jener an das Chlor eine
ktricitätsmenge $-q$, dieser an den Wasserstoff eine Elektricitätsmenge
q abgeben, wodurch beide in der Verbindung mit den entgegenge-
zten Elektricitäten $+2q$ und $-2q$ geladen sind.

Soll sich nun das Wasserstoffatom an der negativen Elektrode ab-
eiden, so müsste es, um unelektrisch zu entweichen, die Elektricitäts-
nge $+q$ an dieselbe abgeben und $-q$ empfangen, ebenso müsste
n Chlor an der positiven Elektrode $-q$ genommen und $+q$ gegeben
den. In der Leitung zu den Elektroden würden also in der Zeitein-
t zugleich in entgegengesetzten Richtungen die Elektricitätsmengen
q fliessen müssen. Diese Ansicht stimmt mit besonderen neueren, im
lusscapitel des zweiten Bandes auszuführenden Annahmen. — Im Elek-
lyt selbst soll durch jeden Querschnitt in jedem Moment eine gleiche
ntität der Ionen wandern, wie an den Polen abgeschieden wird. Da
ı die beiden Ionen mit den Elektricitätsüberschüssen $\pm 2q$ an den
ktroden ankommen, müsste im Elektrolyt die Intensität des Stromes
doppelte sein, wie in der übrigen Leitung, was mit der Erfahrung
chaus im Widerspruch steht.

[1]) Kohlrausch, Pogg. Ann. Bd. XCVII, S. 397 u. 561. 1856* (vgl. auch Buff,
. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVI, S. 203. 1858*).

Kohlrausch erklärt sich diese Anomalie daraus, dass stets das elektropositive Ion $\frac{1}{n}$ (wo n zwischen 1 und ∞), das elektronegative Ion $\frac{n-1}{n}$ des Abstandes zwischen je zwei Molecülen durchlaufe, und so auf den einen Theil des Weges nur die Elektricitätsmenge $+ 2q$, auf dem anderen in entgegengesetzter Richtung nur $- 2q$ fortgeführt wird.

Ein Strom, der gleichzeitig durch jeden Querschnitt in entgegengesetzter Richtung die Elektricitätsmengen $+ q$ und $- q$ fortführt, ist aber äquivalent einem Strom von $+ 2q$ in der einen, oder $- 2q$ in der anderen Richtung.

Nur an der Stelle, wo die wieder verbundenen Wassermolecüle sich umlegen, hätte man eine doppelte Bewegung der elektrischen Massen, doch diese verschwände gegen die langen Wege, die sie zwischen ihren Ruhelagen zurücklegen und deren Summe dem gegen die Ausdehnung der Molecüle sehr grossen Molecularabstande gleich ist.

Bei der vorher entwickelten Ansicht würden sich die erwähnten Schwierigkeiten nicht finden.

427 Eine andere Ansicht ist von de la Rive[1]) aufgestellt worden. Er nimmt an, die Atome der Elemente seien an zwei entgegengesetzten Seiten mit gleich grossen Mengen entgegengesetzter Elektricität geladen, und besässen so zwei Pole, einen positiven und einen negativen. Diese Polaritäten sollen bei den Atomen verschiedener Stoffe verschieden stark sein. — Kommen zwei heterogene Atome mit einander in Berührung, so legen sie sich mit entgengesetzten Polen an einander. Bei homogenen, gleich stark polarisirten Atomen ist die Lagerung indifferent, mit welchen entgegengesetzten Polen sie gerade an einander kommen; sie sollen sich deshalb nicht durch elektrische, sondern nur durch die Massenanziehung aneinander legen, welche ihre Cohäsionskraft darstellt. Bei ungleich stark polarisirten Atomen soll stets das stärker polarisirte seine positive Seite der negativen des schwächeren zukehren, und nun der Ueberschuss der positiven Elektricität des ersteren auf der Oberfläche des Atoms hingleiten und eine entsprechende Quantität der negativen Elektricität desselben stärkeren Atoms auf der anderen Seite neutralisiren. So wird auch das zusammengesetzte Atom auf den entgegengesetzten Seiten gleiche Mengen positiver und negativer Elektricität aufweisen und deshalb ebenso wie ein einfaches Atom nach aussen nicht elektrisch reagiren. Im Wasser wäre nach de la Rive der Sauerstoff, im Chlorwasserstoff also das Chlor stärker polarisirt, so dass nach der Verbindung desselben mit dem Wasserstoff ein Chlorwasserstoffatom also aussähe;

H Cl

(+|-) (+|-)

[1]) De la Rive, Traité d'Électricité T. II, p. 814. 1856*.

-Wird ein solches Atom zwischen zwei entgegengesetzt geladene Elek- len gebracht, so kehrt sich das, ausserhalb negativ geladene Chlor zur tiven Elektrode, der aussen positiv geladene Wasserstoff zur negati- , und beide Elemente trennen sich durch dies Ueberwiegen der elek- chen Anziehungen nach aussen.

Diese Theorie von de la Rive ist weit weniger einfach, als die oben wickelte, ohne mehr zur Begründung der Thatsachen beizutragen, l schliesst weit mehr Hypothesen in sich, für die ein Beweis sehr schwer ı würde.

428 Die bisher mitgetheilten Theorieen der Elektrolyse bezeichnen als en eine grosse Anzahl von Substanzen, welche als Ganzes in einer ·bindung noch nicht dargestellt sind, so das Oxysulfion, SO_4, welches der Elektrolyse des Schwefelsäurehydrats sich an der positiven Elek- de abscheiden sollte und sogleich in $SO_3 + O$ zerfällt; die vielen Ver- dungen der Phosphorsäure mit Sauerstoff, welche ebenfalls bei der Elek- lyse der phosphorsauren Kalisalze daselbst frei werden sollten u. s. f.

Um diesen Annahmen wenigstens bis zu einem gewissen Grade zu gehen, hat Schönbein[1]), gestützt auf seine Untersuchungen über den ven Sauerstoff, folgende Theorie aufgestellt:

Bei der Wasserzersetzung werden die Sauerstoffatome aller in dem omkreis befindlichen Wassermolecüle ozonisirt. Das der positiven ktrode zunächst liegende Theilchen Sauerstoff entweicht deshalb, da es ozonisirten Zustande nicht mit dem ihm zugehörigen Wasserstoff- n verbunden bleiben kann. Zugleich wird durch eine mechanische ·kung des Stromes dieses Wasserstoffatom gegen das nächste Wasser- ecül getrieben, mit dessen gleichfalls ozonisirtem Sauerstoffatom es ı verbindet u. s. f. Hiernach würde das scheinbare Wandern des erstoffs gegen die positive Elektrode nur dadurch bedingt sein, dass mit ihm verbundene Wasserstoff in der Richtung des positiven Stro- ı vorwärts bewegt würde.

Bei der Elektrolyse der Sauerstoffsalze nimmt Schönbein an, dass Strom nur die Basis als einfache binäre Verbindung zersetze, die ıre aber an ihrer Stelle liegen bleibe. Wiederum tritt der Sauerstoff Basis an der positiven Elektrode aus, und wie im Wasser der Was- ıtoff, so schiebt sich hier das metallische Radical zu dem Sauerstoff nächsten Molecüls des Salzes u. s. f. So würde in zwei Stadien der ktrolyse des schwefelsauren Kupferoxydes die Lagerung der Molecüle ı folgendermaassen gestalten:

—		CuO	CuO	CuO	CuO	+
		SO_3	SO_3	SO_3	SO_3	
—	Cu	OCu	OCu	OCu	O	+
		SO_3	SO_3	SO_3	SO_3	

[1]) Schönbein, Verhandlungen der Nat. Gesellsch. in Basel, Bd. I, S. 32. 1857*.

Es scheidet sich also auch nach dieser Theorie an der positiven Elektrode 1 Aeq. Säure und 1 Aeq. Sauerstoff, an der negativen 1 Aeq. Metall aus.

Die Zersetzung der Haloidsalze stellt sich Schönbein nach demselben Schema vor, indem er dieselben als Sauerstoffsalze, die Salzbildner als Superoxyde ansieht, so dass z. B. Chlorkalium murionsaures Kali wäre u. s. f. — Die Abscheidung von Wasserstoff bei der Elektrolyse der Alkalisalze wäre auch nach dieser Theorie secundär durch die Einwirkung des aus den Salzen abgeschiedenen Metalls auf das Wasser der Lösung bedingt.

So einfach und naturgemäss diese Betrachtung auch in mancher Beziehung erscheinen möchte, so widersetzen sich derselben doch neuere Erfahrungen. Denken wir uns an irgend einer Stelle, z. B. in der Mitte, die Lösung durch eine imaginäre Scheidewand in zwei Hälften getheilt, so würde, da die Säure an dem elektrolytischen Process gar nicht Theil nähme, die Quantität derselben zu jeder Seite der Scheidewand vor und nach der Elektrolyse vollkommen gleich sein. Wollte man auch annehmen, dass der mechanische Process, der das Metall gegen die negative Elektrode hinführt, auch zugleich einen Theil des Salzes in der Lösung dahin fortschöbe, so würde dadurch der Gesammtgehalt an Säure zur Seite der positiven Elektrode noch vermindert. Die Versuche ergeben aber, dass sich derselbe im Gegentheil vermehrt, so z. B. bei der Elektrolyse des schwefelsauren Kupferoxydes um etwa $^1/_3$ Aeq., wenn gleichzeitig 1 Aeq. Kupfer an der negativen Elektrode abgeschieden wird. Dieser Widerspruch wäre also noch zu lösen. Auch würde durch diese Theorie doch nicht der Vorgang bei vielen Elektrolysen z. B. des Ferrocyankaliums u. s. f. aufgeklärt sein.

429 Eine in mancher Beziehung von den bisher aufgestellten Resultaten über die elektrolytischen Vorgänge abweichende Theorie ist von Magnus[1]) gegeben worden:

In einer Lösung eines Salzes, z. B. von Kupfervitriol in Wasser, also einem Gemenge von Elektrolyten, ist zwischen den Elektroden je nach der Concentration zwischen je zwei Kupfervitriolatomen eine verschiedene Anzahl von Wasseratomen gelagert, die bei dem Eintreten des Stromes ihre elektronegativen Bestandtheile der positiven Elektrode und umgekehrt zukehren, wie etwa in folgendem Schema:

$$\begin{array}{lr} -E & +E \\ |\ HO\ HO\ HO\ CuO + SO_3 & HO\ HO\ HO\ CuO + SO_3\ | \end{array}$$

Bei der Elektrolyse entweicht der Wasserstoff des Wasseratoms an der negativen Elektrode; sein Sauerstoff verbindet sich mit dem Wasserstoff des nächstliegenden Atoms u. s. f., bis der Sauerstoff des dritten

[1]) Magnus, Pogg. Ann. Bd. CII. S. 1. 1857*; Bd. CIV, S. 567. 1858*.

›ms sich mit dem Kupfer des Kupfervitriols zu Kupferoxyd, der Sauerff des Kupferoxyds mit dem Wasserstoff des folgenden Wasseratoms Wasser und dieses mit der Säure des Kupfervitriols zu Schwefelsäure-Irat verbindet u. s. f.

In neutraler Lösung würde sich das Kupferoxyd ausscheiden müsı, wenn es nicht in irgend einer der benachbarten Atomreihen stets ureatome fände, die ihm gerade begegneten und sich mit ihm verbäna. Fände es auch nicht gleich ein solches Säureatom, so würde es ch einige Zeit in Lösung bleiben können, da die Oxyde stets längere it zum Niederfallen nach ihrer chemischen Abscheidung brauchen. Im ınzen muss dann aber ein dem Sauerstoff gleiches Aequivalent Säure m positiven Pol fortschreiten, wie Metall zum negativen, damit letzte› in Lösung bleiben kann. Ist indess die Lösung an einer Stelle ganz rch Wasserschichten unterbrochen, so scheidet sich an ihrer Grenze s Kupferoxyd aus. Enthält die Lösung eine Spur freier Säure, so fin- das Oxyd überall Säure, um sich in derselben zu lösen. Es braucht ın nicht die den ausgeschiedenen Mengen Metall und Sauerstoff äquiente Menge Säure zur positiven Elektrode zu wandern (z. B. bei ıwefelsäurehydrat nur 15 bis 22 Proc. des Aequivalents).

Bei einer gleichmässig gemischten Lösung liegen an der Elektrode rohl Salz- als Wassertheile. Ist der Strom von geringer Dichte, so hlt der Strom seinen Weg nur durch das Salz und scheidet nur aus sem Metall aus. Ist er von grösserer Dichte, so vermögen die Salzıile gewissermaassen die Elektricitätsmengen nicht zu fassen, ein Theil ›selben geht durch das Wasser und ausser dem Metall erscheint Wasstoff. Aehnlich ginge es auch bei gemischten Lösungen zweier Salze. ıgnus vergleicht diesen Vorgang mit der Entladung statischer Elekcität durch ein System von Kugeln von verschiedener Leitungsfähigıt, wo auch bis zu einer bestimmten Dichtigkeit der übergehenden ›ktricitäten die Funken nur zwischen den besser leitenden Kugeln ›rschlagen.

Es wäre nach dieser Ansicht wahrscheinlich, dass auch im Inneren r Flüssigkeit in jeder Schicht nur das besser leitende Salz zersetzt ırde, bis der Strom eine gewisse Dichte überschreitet. Deshalb würden ch vorzugsweise die Ionen des Salzes zu den Elektroden fortbewegt.

Um der Annahme der nicht chemisch darstellbaren zusammengesetzten dicale, SO_4 u. s. f. zu entgehen, schreibt Magnus die Formel der Salze ch der Typentheorie, gemäss welcher z. B. $Cu + SO_4$ analog dem Tys Wasser $= \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O_2$ aus $\left.\begin{matrix}SO_2\\Cu\end{matrix}\right\} O_2$ bestände. Die Zersetzung einer Reihe ıpfervitriol und Wasseratome, wie sie in einer Lösung zusammenliegen, ırde dann nach der eben entwickelten Theorie in den auf einander folnden Stadien durch die unter einander geschriebenen Reihen des folnden Schemas repräsentirt.

$-E$		$+E$
	$\left.\begin{matrix}SO_2\\Cu\end{matrix}\right\}O_2\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2\ \left.\begin{matrix}SO_2\\Cu\end{matrix}\right\}O_2\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2\ \left.\begin{matrix}SO_2\\Cu\end{matrix}\right\}O_2$	
Cu	$\left.\begin{matrix}SO_2\\H\end{matrix}\right\}O_2\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2\ \left.\begin{matrix}H\\Cu\end{matrix}\right\}O_2\ \left.\begin{matrix}SO_2\\H\end{matrix}\right\}O_2\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2\ \left.\begin{matrix}H\\Cu\end{matrix}\right\}O_2\ SO_3$	0
CuH	$\left.\begin{matrix}SO_2\\H\end{matrix}\right\}O_2\ \left.\begin{matrix}H\\Cu\end{matrix}\right\}O_2\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2\ \left.\begin{matrix}SO_2\\H\end{matrix}\right\}O_2\ \left.\begin{matrix}H\\Cu\end{matrix}\right\}O_2\ \left.\begin{matrix}SO_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$	20
Cu2H	$\left.\begin{matrix}SO_2\\Cu\end{matrix}\right\}O_2\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2\ \left.\begin{matrix}SO_2\\Cu\end{matrix}\right\}O_2\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2\ SO_3$	30
2Cu2H	$\left.\begin{matrix}SO_2\\H\end{matrix}\right\}O_2\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2\ \left.\begin{matrix}H\\Cu\end{matrix}\right\}O_2\ \left.\begin{matrix}SO_2\\H\end{matrix}\right\}O_2\ \left.\begin{matrix}SO_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$	40

In gleicher Weise ginge die Zersetzung anderer Salze, z. B. des salpetersauren Silberoxydes vor sich.

In den Verbindungen Kupferchlorür, Eisenchlorid nimmt Magnus die Zusammensetzung cu Cl = Cu_2 Cl, fe Cl = $Fe_{2/3}$ Cl an, wie die anderen Physiker; dagegen statuirt er auch eine directe Zersetzung der Jodsäure nach der Formel O + $^1/_5$ J, des Zinnchlorids nach der Formel $^1/_2$ Sn + Cl u. s. f. Dass manche wesentliche Grundlagen dieser Theorie, so zunächst die angenommene Vertheilung des Stromes zwischen dem Elektrolyten und dem gelösten Salz, während er doch nur letzteres durchfliesst, die Art der Zersetzung des Zinnchlorids, der Jodsäure u. s. f. nicht richtig sind, haben wir schon in früheren Capiteln erwähnt. Auch das nach der typischen Form aufgestellte Schema des elektrolytischen Processes führt kein anderes Princip in die Betrachtung ein; so dass diese Theorie kaum haltbar sein dürfte.

430 Die vorher mitgetheilten Theorien bieten eine besondere Schwierigkeit dar. Sind in den Elektrolyten die Ionen mit einer bestimmten Kraft aneinander gebunden, so bedürfte es auch einer entsprechenden Kraft von aussen, um sie zu trennen.

Wenn daher die auf die Ionen wirkenden Anziehungskräfte Seitens der auf dem Elektrolyt vertheilten freien Elektricitäten unter einer bestimmten Grösse blieben, so sollte gar keine Bewegung der Ionen, keine Zersetzung und kein Durchgang des Stromes durch den Elektrolyt eintreten. Sobald aber die Anziehungskräfte, also die Spannungsdifferenzen jene Grösse überschritten hätten, würden die Ionen bei ihrer Trennung mit einer gewissen Geschwindigkeit von einander eilen, und so würde die Elektrolyse gleich mit einer gewissen Lebhaftigkeit beginnen und ein stärkerer Strom den Elektrolyt durchfliessen.

Dieses Resultat widerspricht der Erfahrung, da wir wissen, dass selbst bis zu den schwächsten Strömen hinab die Quantität des zersetzten Elektrolyten der Intensität des hindurchgeleiteten Stromes proportional ist.

Clausius [1]) macht deshalb eine den neueren Anschauungen über die Körperconstitution sich anschliessende Annahme über die Constitution der Elektrolyte. In denselben sollen die Molecüle und ihre Bestandtheile schon vor dem Durchleiten des Stromes in weiteren Entfernungen in allen möglichen Richtungen neben einander vorbei oscilliren. Kommen hierbei die mit entgegengesetzten Elektricitäten geladenen Ionen oder Theilmolecüle zweier Molecüle sehr nahe an einander, so kann es geschehen, dass sie sich aus ihren früheren Verbindungen losreissen und unter einander verbinden. Die freigewordenen Theilmolecüle finden auf ihren Bahnen andere Molecüle des Elektrolytes, denen sie die ihnen entgegengesetzten Ionen entziehen, oder auch direct freie Theilmolecüle anderer Molecüle, mit denen sie sich verbinden. Die Ionen der Elektrolyte sind also schon vor der Elektrolyse in fortgesetzten Verbindungen und Zersetzungen begriffen [2]). Beim Durchleiten des Stromes werden die Richtungen der Oscillationen mehr oder weniger geregelt, so dass im Allgemeinen die freien positiven Ionen sich in der einen, die negativen in der entgegengesetzten Richtung bewegen, und ebenso die Zerlegungen zweier zusammenkommender Molecüle erleichtert werden, wenn ihre Theilmolecüle der anziehenden Kraft der Elektricitäten folgen können. Im Ganzen werden also durch jeden Querschnitt des Elektrolytes mehr positive Theilmolecüle in der Richtung der negativen Elektricität, mehr negative Theilmolecüle in der der positiven Elektricität, als ohne den Strom fortgeführt. — Durch diese entgegengesetzte Bewegung der Theilmolecüle bildet sich der elektrische Strom im Elektrolyt, dessen Intensität der Summe jenes Ueberschusses der positiven und negativen Theilmolecüle entspricht.

Schon die geringste elektrische Kraft kann die betrachtete Wirkung hervorbringen, die mit Wachsen jener Kraft proportional zunimmt. — Je grösser die Lebhaftigkeit der inneren Bewegung der Molecüle ist, desto leichter wird ihre gegenseitige Zersetzung stattfinden, also z. B. mit zunehmender Temperatur entsprechend die Leitungsfähigkeit der Elektrolyte wachsen.

431 Neben der Trennung der Ionen ist die ungleich schnelle Fortführung derselben nach beiden Elektroden, welche wir im Capitel „Wanderung der Ionen“ behandelt haben, näher zu erklären.

Würden die entgegengesetzten Ionen zweier benachbarter Atome bei der Elektrolyse auf der Hälfte ihres Abstandes zusammentreffen, also auch mit gleicher Geschwindigkeit gegen die Elektroden vorschreiten, so würde nach der Elektrolyse und nach Abscheidung gleicher Aequivalente beider Ionen an den Elektroden die Gesammtmenge derselben

---

[1]) Clausius, Pogg. Ann. Bd. CI, S. 338. 1857*. — [2]) Eine ähnliche Ansicht ist von Williamson (Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVII, S. 45. 1857*) in Betreff der Theorie der Aetherbildung aufgestellt worden.

an beiden Elektroden zu beiden Seiten einer unveränderten Schicht vor und nach der Elektrolyse die gleiche sein. Würde aber das eine Ion z. B. Cu im Kupfervitriol, um etwa $^1/_3$ des Molecularabstandes gegen die negative, das andere Ion, $SO_3 + O$, aber um $^2/_3$ gegen die positive Elektrode vorrücken, so würde zwar noch ein ganzes Aequivalent freies Cu und $SO_3 + O$ an den Elektroden erscheinen, die Gesammtmenge des Cu zu den beiden Seiten der unveränderten Schicht an der negativen Elektrode aber um $^1/_3$ Aeq., die der $SO_3 + O$ an der positiven um $^2/_3$ Aeq. zugenommen haben. Um daher diese Aenderungen der Mengen der Ionen an beiden Elektroden (vergl. §. 378) zu erklären, nimmt Hittorf an, dass die Ionen sich auch mit ungleichen Geschwindigkeiten zu den Elektroden bewegen können und bei jedem einzelnen Austausch um resp. $\frac{1}{n}$ und $\frac{n-1}{n}$ ihres Molecularabstandes fortschreiten, wo n jede beliebige Zahl zwischen 1 und ∞ sein kann.

Die Werthe $\frac{1}{n}$ sind für verschiedene Stoffe in der Tabelle, §. 378, angegeben.

Eine Schwierigkeit bietet sich bei der Durchführung dieser Theorie für die Elektrolyse des Jodcadmiums, da bei der Elektrolyse concentrirterer und alkoholischer Lösungen dieses Salzes u. s. f. mehr als 1 und 2 Aequivalente des Ions für sich und im Salz von der positiven zur negativen Elektrode übergeführt werden. Da sich aber nach obiger Theorie die Ionen bei ihrer Bewegung gegen einander nur an einem zwischen ihren Ruhelagen befindlichen Punkte treffen sollen, so nimmt Hittorf an, dass in diesen Lösungen die einfachen Salze auch als Doppelsalze auftreten, also wäre z. B. Jodcadmium in concentrirter wässeriger Lösung $Cd + (CdJ + J)$, in alkoholischer $Cd + (2CdJ + J)$ u. s. f. Demnach müsste sich also je nach dem Lösungsmittel und der Concentration die Zusammensetzung des Doppelsalzes ändern.

432 Will man die Annahme Hittorf's nicht machen, dass in den verdünnten und concentrirten wässerigen und alkoholischen Lösungen der Salze (Jodcadmium) das Salz einmal als einfaches oder als Doppelsalz bestände, so würde diese Erklärung auf gewisse Schwierigkeiten stossen. Der Verfasser hat sich deshalb folgende Vorstellung von der Stromeswirkung gebildet, die freilich auch nur im Bereiche der Hypothese liegt, aber zugleich die Erklärung der elektrischen Endosmose in sich fassen sollte. Vertheilen sich die freien Spannungen auf der Oberfläche der elektrolytischen Leiter wie auf der der metallischen Leiter, so werden erstens, wenn die Ionen des Elektrolytes beide gleiche und entgegengesetzte Elektricitätsmengen enthalten, durch die auf beiden Seiten jedes Molecüls wirkenden Spannungsdifferenzen den beiden Ionen Geschwindigkeiten ertheilt werden, welche ihren Massen umgekehrt proportional sind und ausserdem von den Reibungswiderständen abhängen.

die sie auf ihren Wegen finden. Schon durch diesen ersten Grund können sie die ihnen von Hittorf zugeschriebenen verschiedenen Geschwindigkeiten erhalten, vermöge deren sie resp. $\frac{1}{n}$ und $\frac{n-1}{n}$ des Molecularabstandes zurücklegen, ehe sie sich zwischen zwei Molecülen wieder vereinen, und vermöge deren zu beiden Seiten eines unveränderten Querschnittes, bei gleichzeitiger Abscheidung von je 1 Aeq. der freien Ionen an beiden Elektroden, der Gesammtgehalt an freien und gebundenen Ionen $\frac{1}{n}$ und $\frac{n-1}{n}$ eines Aequivalentes mehr als vor der Elektrolyse beträgt. Hierzu kann eine zweite Wirkung des Stromes kommen. Laden sich die gelösten Salztheilchen und das Lösungsmittel selbst bei ihrem Contact mit entgegengesetzten Elektricitäten, so werden sich in Folge der Wirkung der freien Elektricitäten auch die unzersetzten Molecüle des Salzes und Lösungsmittels nach entgegengesetzten Richtungen bewegen können, welche Bewegung wieder von den Reibungshindernissen beeinflusst wird. Hierdurch konnte ebenfalls eine Vermehrung der Concentration der Lösung an der einen Elektrode, eine Verminderung der Concentration an der anderen bedingt sein. — Drittens kann die ganze Lösung bei ihrem Contact mit der Wand des den Elektrolyten enthaltenden Gefässes (in engen Röhren) sich entgegengesetzt laden, wie jene Wand (nach Quincke, vergl. den folgenden §.), somit ebenfalls durch die Wirkung der auf der Oberfläche vertheilten Elektricitäten in einer Richtung fortgeführt werden. Letztere Erscheinung kann die elektrische Endosmose bedingen. Nimmt man an, dass in einer Salzlösung die gut leitenden Salztheilchen sich inmitten der äusserst schlecht leitenden Wassertheilen zwischen den mit den Polen der Säule verbundenen Elektroden zu Reihen ordnen, ähnlich wie dies Baumwollenfädchen in Terpentinöl zwischen zwei elektrisirten Kugeln oder Eisenfeile auf einer Glasplatte zwischen den Leitungsdräthen eines Ruhmkorff'schen Inductionsapparates thun, so wird die Zahl dieser Reihen dem Salzgehalt der Lösung proportional zunehmen. Da sich nun der Strom im Verhältniss der Leitungsfähigkeiten zwischen diesen verhältnissmässig gut leitenden Reihen und dem sehr schlecht leitenden Wasser theilt, also hauptsächlich nur die ersteren durchfliesst, so muss die Leitungsfähigkeit k der Lösung mit der Anzahl jener Reihen, mithin dem Salzgehalt der Lösung proportional zunehmen. — Dies Resultat ist in der That bei verdünnten Lösungen zu beobachten. Es könnte nicht stattfinden, wenn die Salztheile sowohl in der Richtung der Verbindungslinie der Elektroden k wie senkrecht gegen dieselbe gleichmässig vertheilt wären.

Da nun die Potentialdifferenz auf der Längeneinheit

$$\frac{dV}{dx} = \frac{I}{kq}$$

ist, wo I die Stromintensität, k die Leitungsfähigkeit, q der Querschnitt

der Lösung, so werden bei *n* fachem Salzgehalt und *m* fachem Querschnitt der Lösung zwar *n.m* mal mehr Reihen von Salzmolecülen zersetzt werden, aber die Atome der Molecüle werden sich auch mit *n.m* mal geringerer Anfangsgeschwindigkeit von einander fortbewegen. Es ist mithin die zersetzte Salzmenge und die nach beiden Elektroden transportirte Menge der Ionen dieselbe, wie bei einfachem Salzgehalt und einfachem Querschnitt. Ebenso würde, abgesehen wieder vom Reibungswiderstand, die Menge der nach beiden Elektroden geführten unzersetzten Molecüle des Salzes und Lösungsmittels ungeändert bleiben. Dagegen wird sich, soweit der Contact der concentrirteren Lösung mit der Röhrenwand keine veränderte Ladung beider bedingt, nun in Folge dieser letzteren nur der *n*te Theil der Lösung als Ganzes, immer abgesehen von den Reibungshindernissen, fortschieben. —

Sind in dem schlecht leitenden Lösungsmittel (Wasser) mehrere gut leitende Salze gelöst, so kann es wohl geschehen, dass jede Reihe von Salzmolecülen Molecüle beider Salze enthält. Dann wird sich der Widerstand der Lösung nicht mehr ebenso berechnen lassen, wie wenn die beiden Salze in getrennten Molecülreihen nebeneinander geordnet wären (vergl. §. 221). Die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen könnte sich dann ebenfalls ändern; immerhin würde sie sich, abgesehen von der geänderten Reibung nahe so gestalten, wie wenn die Salze einzeln nebeneinander elektrolysirt würden (§. 384).

433 Die Kraft, welche bei der elektrischen Endosmose die Flüssigkeit in den engen Röhren bewegt und Theilchen fortführt, die in der Flüssigkeit suspendirt (oder gelöst) sind, leiteten Reitlinger und Kraus [1]) direct davon ab, dass nur der Strom der positiven Elektricität die materiellen Theile bewegt. Durch die Theilung des Stromes soll demnach der besser leitende Bestandtheil der Lösung zur negativen Elektrode geführt, der schlechter leitende durch hydrostatischen Druck zur positiven zurückgedrängt werde. Indess giebt diese Annahme einer besonderen fortführenden Kraft des Stromes keinen weiteren Aufschluss über die Ursache des Phänomens.

Quincke [2]) leitet dagegen die Ursache der Bewegung davon ab, dass beim Contact der elektrolysirten Flüssigkeit mit der Röhrenwand beide sich mit entgegengesetzten Elektricitäten laden; so z. B. Wasser mit positiver, Glas mit negativer Elektricität. Ebenso werden die im Wasser suspendirten Theilchen sich beim Contact mit dem Wasser negativ laden. Wird nun ein galvanischer Strom durch das Wasser mit den suspendirten Theilchen geleitet, so vertheilt sich freie Elektricität auf der leitenden Oberfläche der Flüssigkeit und der inneren Röhrenwand. Wir wollen annehmen, dass dies unabhängig von der durch den Contact des

---

1) Reitlinger und Kraus, Wiener Ber. XLIII, 2. S. 531. 1861*; XLVI, 2. S. 367. 1863*. — 2) Quincke, Pogg. Ann. Bd. CXIII, S. 583. 1861*.

Wassers und der Röhrenwand in beiden erregten Contactelektricität stattfinde. Es sei wie im vorigen §. das an allen Stellen der Röhre gleiche Gefälle der Elektricitäten

$$\frac{dV}{dx} = \frac{I}{kq}.$$

Dann ist die Kraft, mit der alle einzelnen, durch den Contact mit der Röhrenwand mit der Elektricität ε geladenen Flüssigkeitstheilchen fortgeführt werden

$$C \cdot \frac{\varepsilon I}{kq}.$$

Die Geschwindigkeit der Flüssigkeit ist also proportional der Intensität des Stromes, proportional der durch den Contact mit der Röhrenwand erzeugten elektromotorischen Kraft, umgekehrt proportional der Leitungsfähigkeit der Flüssigkeit und dem Querschnitt des Rohres. Kehrt sich die Richtung der elektromotorischen Kraft ε um, so findet die Bewegung der Flüssigkeit selbstverständlich im entgegengesetzten Sinne statt. — Indess darf man nur das erste Gesetz als ganz richtig anerkennen, da mit Aenderung der Flüssigkeit und der Röhrenweite nicht nur die Werthe ε, q und k sich ändern, sondern auch die Reibung der Flüssigkeit an den Röhrenwänden und in sich selbst, mithin die Constante C, andere Werthe annimmt. Eine genauere Prüfung dieser Gesetze zeigt daher nur ihre Richtigkeit innerhalb gewisser Grenzen. Die Bewegung der Flüssigkeit wird durch die Stromeswirkung nur an der Röhrenwand stattfinden, da nur hier die Contactelektricität auftritt. Kann sich die Flüssigkeit frei bewegen und ist ihr Querschnitt nicht gross, so wird durch die Cohäsion auch die ganze Flüssigkeitsmasse mitbewegt. Ist aber die Bewegung derselben als Ganzes gehemmt, so strömt die in einer bestimmten Richtung an der Röhrenwand bewegte Flüssigkeit in entgegengesetzter Richtung durch die Röhrenaxe zurück [1]).

Die Bewegung der in den Flüssigkeiten suspendirten Theilchen erklärt sich nach derselben Formel wie oben, nur müssen wir statt ε die in den Theilchen durch den Contact mit der Flüssigkeit erregte Elektricitätsmenge ε_1 setzen, welche meist gleichartig ist mit der, den Glaswänden durch den Contact mit der Flüssigkeit mitgetheilten Elektricität und so meist ein Wandern der Theilchen in entgegengesetzter Richtung, wie das der Flüssigkeit an den Röhrenwänden und in ihrer nächsten Nähe veranlasst. Es wird daher ihre Geschwindigkeit ebenfalls proportional der Stromintensität und der elektromotorischen Kraft des Contactes, um-

[1]) Quincke hat beobachtet, dass das Glas an den Röhrenwänden beim Durchleiten des Stromes durch das in der Röhre enthaltene Wasser viel schneller aufgelöst wird, als wenn man das Wasser nur mechanisch durch die Röhre presst; weil durch den Strom stets die unmittelbar an der Röhrenwand befindlichen, mit Glas gesättigten Wassertheile fortgeführt werden, während sie beim mechanischen Hindurchpressen des Wassers in Folge der Adhäsion daselbst verbleiben.

gekehrt proportional der Leitungsfähigkeit der Flüssigkeit sein. Indess treten hier dieselben Störungsursachen wie oben auf, welche eine vollständige Prüfung dieser Gesetze nicht gestatten. Auch hier wird, je nachdem die Theilchen durch den Contact mit der Flüssigkeit positiv oder negativ werden, ihre Bewegung zur negativen oder positiven Elektrode hin stattfinden.

Im Wasser scheinen alle Körper durch Contact negativ elektrisch zu werden, wie ja auch bei der Reibung des Wassers an allen Körpern das erstere sich stets positiv elektrisch ladet. Auch fand Quincke selbst, als er einen Condensator aus einer mit nassem Fliesspapier bedeckten und mit Braunsteinpulver bestrichenen Glasplatte construirte, welche in der Luft in einem kleinen Abstand einander parallel aufgestellt waren, dass bei Verbindung beider mit einem mit Wasser getränkten Fliesspapier und Prüfung der Wasserplatte an einem Hankel'schen Elektroskop (vergl. Thl. I, §. 55) sich letztere positiv ladet. In ähnlicher Weise wird Alkohol durch Reibung an festen Körpern schwächer positiv elektrisch als Wasser; seine Fortführung durch den Strom in Glasröhren ist schwächer als die des Wassers. Dagegen wird Terpentinöl durch die Reibung mit den meisten festen Körpern negativ elektrisch [1]); es wandert durch den Strom in Glasröhren in entgegengesetzter Richtung wie Wasser.

434 Für diese Erklärung spricht auch das folgende, den betrachteten Wanderungen analoge, von Poggendorff beobachtete Phänomen. Eine etwa 4 Linien weite, 1 Fuss lange Glasröhre, die an beiden Enden auf etwa einen Zoll Länge aufrecht gebogen ist, ist durch langes Auskochen des darin enthaltenen Quecksilbers völlig luftleer gemacht und zugeschmolzen (bei der Bewegung leuchtet sie durch die Reibung des Quecksilbers). In ihre aufrechten Enden sind Platindräthe eingeschmolzen. Bildet das Quecksilber einen Faden von etwa 4 Zoll Länge, der indess die Röhre nicht in ihrem ganzen Querschnitt ausfüllt, und verbindet man die Platindräthe mit den Elektroden der Holtz'schen Elektrisirmaschine, so verlängert sich der Quecksilberfaden gegen die positive Elektrode hin, das hintere Ende derselben schiebt sich dann nach und so wandert der Faden unter oscillatorischen Zuckungen zur positiven Elektrode. Selbst bei Einschaltung bedeutender Widerstände in den Schliessungskreis findet diese Wanderung noch statt. Das Quecksilber wird hier durch Contact mit dem Glase negativ und so wahrscheinlich zur positiven Elektrode hinbewegt [2]).

---

[1]) Faraday, Exp. Res. Ser. XVIII, §. 2108. 1843*. — [2]) Poggendorf, Pogg. Ann. Bd. CXXXI, S. 635. 1867*. Monatsber. d. Berl. Akad. 6. Juni 1867*. Berl. Monatsber. Juni 1867*. — Eine andere Theorie der elektrischen Endosmose ist von Weiske (Pogg. Ann. Bd. CIII, S. 475. 1858*) aufgestellt. Er nimmt eine Anhäufung freier Spannungselektricität an den Berührungsflächen der Elektroden mit dem Elektrolyte an. Diese Anhäufung soll um so bedeutender sein, je schlechter der Elektrolyt leitet. — In einer Salzlösung enthält jedes Salzmolecül ein gut leitendes elektropositives Metallatom und ein schlecht lei-

Wir untersuchen schliesslich, in welcher Weise der Leitungs- 435
derstand der Substanzen mit ihrem elektrolytischen Verhal-
n in Beziehung steht und ob eine besondere Kraft zur Zersetzung
r Körper erforderlich ist, die sich etwa in dem Leitungswiderstand oder
anderer Weise kundgiebt.

Betrachten wir die Arbeitsleistungen des Stromes bei der Elektro-
e der Lösung eines einfachen Salzes, z. B. von schwefelsaurem Kupfer-
yd zwischen Kupferelektroden, wobei die Lösung etwa noch durch eine
röse Thonwand in zwei Abtheilungen getheilt sei. Dann wird zuerst
jedem Molecül des Kupfervitriols zur Trennung der Ionen eine be-
mmte Arbeit verbraucht. Dieselbe Arbeit wird aber auch bei der
iedervereinigung der Ionen mit denen der benachbarten Molecüle ge-
nnen. — Ebenso wird (abgesehen von Cohäsionsunterschieden) die zur
bscheidung des Kupfers an der negativen Elektrode verbrauchte Arbeit
rch die bei der Lösung einer äquivalenten Menge Kupfer an der posi-
ven Elektrode gewonnene Arbeit ersetzt. Im Ganzen ist also hier die
rbrauchte und gewonnene Arbeit gleich; beide heben sich auf. — Für
e ganze gethane, sichtbare, äussere Arbeit bleiben nur folgende Leistun-
n des Stromes:

1) Der Transport einer bestimmten Menge Metall zur negativen
ektrode.

2) Der einer bestimmten Menge des Salzes zur positiven Elektrode
o sich die Lösung während der Elektrolyse concentrirt).

3) Der einer Quantität der unzersetzten Lösung (oder von Salz und
asser) zur negativen Elektrode.

Die den ersten beiden Bewegungen entsprechende Arbeit ist ver-
ltnissmässig gering. — Ebenso ist auch die der dritten Bewegung ent-
rechende Arbeit klein, wie dies Clausius[1]) berechnet hat.

Wenn z. B. durch eine poröse Wand von einem Quadratmeter Oeff-
ng in einer bestimmten Zeit 0,001 Cubikmeter der Flüssigkeit in der
chtung des positiven Stromes fortgeführt werden, und um diese Bewe-

---

des Anion. Das Metallatom, welches sich der negativen Elektrode zukehrt, soll sich mit der freien negativen Elektricität derselben laden. Die letztere bleibt aber nicht der Berührungsstelle des gut leitenden Metallatoms mit der Elektrode, sondern ver-itet sich über die Oberfläche des ersteren, während die Berührungsstelle keine Elek-ität bewahrt. Daher soll hier keine Abstossung stattfinden. — Das Anion dagegen ält an seiner Berührungsstelle mit der positiven Elektrode positive Elektricität, und se kann sich nicht weiter über das Anion verbreiten, da dasselbe schlecht leitet. So eine Abstossung an der Berührungsstelle entstehen, welche die Lösung zur negati-Elektrode hinführt. — Diese Hypothese schliesst jedenfalls viele nicht sehr wahr-einliche Annahmen in sich. — Raoult (Compt. rend. T. XXXVI, p. 826. 1853*) l die ungleich schnelle Wanderung der Ionen und die elektrische Endosmose auf eine mliche Elektrolyse der Verbindung (?) des gelösten Salzes mit dem Lösungsmittel und die Volumenänderungen zurückführen, welche der Elektrolyt an den Elektroden rch diesen Process und die übrigen Abscheidungen der Ionen daselbst erleiden soll. ist nicht abzusehen, wie sich hieraus der Einfluss der Concentration auf beide Phä-mene ergeben soll. — [1]) Clausius, Pogg. Ann. Bd. CI, S. 358. 1857*.

gung aufzuheben, ein Gegendruck von p Atmosphären erforderlich wäre, so wäre dieser Druck auf 1 Quadratmeter = 10333 p Kilogramme, und die ganze gethane Arbeit:

$$0{,}001 \,.\, 10333\, p = 10{,}333\, p \text{ Meterkilogramme.}$$

Würde die Bewegung durch einen Gegendruck aufgehoben, so verwandelte sie sich in der porösen Wand in eine Wärmemenge, welche ein Kilogramm Wasser um

$$\frac{10{,}333\, p}{424{,}55} = \frac{p}{41}\,{}^{0}\mathrm{C}.$$

erwärmen könnte. Also auch diese Arbeit ist sehr klein. Hindert man daher die elektrische Endosmose durch einen Gegendruck, so bemerkt man keine Aenderung der Stromintensität.

436 Weit bedeutender ist die verlorene Arbeit des Stromes. Diese besteht darin, dass die durch den Strom bewegten Bestandtheile des Elektrolytes nicht die ihnen einmal ertheilte Geschwindigkeit bewahren, sondern durch Bewegungshindernisse, Reibung an den neben ihnen schneller oder langsamer sich bewegenden Stoffen, einen Theil derselben verlieren. Diese verlorene Arbeit äussert sich als Wärme. Die in einem Leiter, auch in einem Elektrolyte entwickelte Wärme ist aber, wie wir später zeigen werden, dem Leitungswiderstande proportional. Der Leitungswiderstand wird also ein Maass für die Bewegungshindernisse sein, welche die Ionen, resp. das Salz und das Lösungsmittel, bei ihrer Verschiebung treffen. Er wird dagegen kein Maass liefern können für die sogenannte Zersetzungskraft, d. h. die Kraft, welche erforderlich ist, um die Ionen eines Elektrolytes von einander zu trennen oder ihre chemische Verwandtschaftskraft zu überwinden. Diese scheint aus den elektrolytischen Processen überhaupt nicht zu folgen. Auch die Annahme [1]), dass mit der Schwierigkeit der Zersetzung der Stoffe durch doppelte Wahlverwandtschaft auch ihr Leitungswiderstand zunehme (bei Quecksilberchlorid, Bromid, Jodid und Cyanid), dürfte hiernach nicht direct aus den elektrolytischen Vorgängen abzuleiten sein.

Die früheren Annahmen, dass einzelne Körper, z. B. chlorhaltiges Wasser, leichter durch den Strom zersetzbar wären als andere, z. B. reines Wasser, jene also einen Strom von geringerer Intensität zur Zersetzung brauchten als diese, beruhten nur darauf, dass in den letzteren Körpern bei der Elektrolyse durch die Abscheidung der Ionen an den Elektroden die elektromotorische Kraft der Polarisation der Elektroden eintrat, welche sich von der ursprünglichen elektromotorischen Kraft subtrahirte und diese zuweilen ganz aufhob. In diesem Falle musste man eine Säule von grösserer elektromotorischer Kraft anwenden. In anderen Beispielen war die sogenannte leichtere Zersetzbarkeit nur da-

[1]) Vgl. Hittorf, l. c.

durch bedingt, dass die Ionen durch ihre eigenthümlich starke Färbung oder gewisse Reactionen leichter in ganz kleinen Mengen erkennbar waren, so z. B. bei der Elektrolyse des Jodkaliums die Abscheidung des Jods.

In Folge dieser Gründe fand Faraday[1]), dass der Reihe nach immer stärkere Ströme erforderlich waren zur sichtbaren Zersetzung von Jodkalium, geschmolzenem Chlorsilber, Bleichlorür, Chlorwasserstoffsäure, schwefelsaurem Wasser.

Schaltet man aber beliebige Körper hinter einander in denselben Stromkreis, so sind sie entweder zersetzbar oder nicht. Werden sie zersetzt, so scheiden sich aus allen Körpern äquivalente und der Stromintensität proportionale Mengen ihrer Bestandtheile ab, so dass hier also die Zersetzung, gleichviel ob die chemische Verwandtschaft der verbundenen Ionen grösser oder geringer ist, stets nach denselben Gesetzen vor sich geht. Wir können deshalb auch nicht sagen, dass z. B. Verbindungen, welche nach dem Typus Wasser $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O_2$ zusammengesetzt sind, leichter zersetzt werden, wenn sie zwei ungleiche $\left.\begin{matrix}SO_2\\H\end{matrix}\right\} O_2$, als wenn sie zwei gleiche substitutionsfähige Körper enthalten $\left.\begin{matrix}SO_2\\SO_2\end{matrix}\right\} O_2$ u. s. f.[2]).

437 Die Bewegungshindernisse, welche die Ionen auf ihren Wegen treffen, oder die Kräfte, durch welche die Verschiebung der verschiedenen Bestandtheile der Elektrolyte an einander, also der Ionen desselben, resp. des Lösungsmittels und des in ihm gelösten Salzes neben einander her bewirkt werden muss, können auf experimentellem Wege noch nicht ermittelt werden. — Der naheliegende Versuch, den Leitungswiderstand mit einer ähnlichen Constante der Lösungen, ihrer Zähigkeit, d. h. der Kraft zu vergleichen, welche erforderlich ist, um verschiedene Theile der Lösung selbst an einander zu verschieben, kann nur unvollkommene Resultate liefern, da die hierbei zu überwindende innere Reibung der Flüssigkeiten doch nicht ganz dieselbe ist, wie bei der Bewegung der Bestandtheile des Elektrolytes. Wenn man daher innerhalb enger Grenzen findet, dass die Leitungswiderstände nicht nur dem Salzgehalt der Lösungen umgekehrt, sondern auch ihrer Zähigkeit direct proportional sind, so kann dieses Resultat nur als eine sehr entfernte Annäherung an die Wahrheit, als eine Vergleichung einander ähnlicher, aber nicht unmittelbar zusammenhängender Erscheinungen gelten. — Dieser Vergleichung entspricht auch die Erfahrung, dass, analog wie die Zähigkeit der Lösungen mit ihrer Concentration in den meisten Fällen zunimmt, so die Leitungsfähigkeit derselben langsamer wächst, als ihr Salzgehalt sich vermehrt, und es bei gesteigertem Salzgehalt kommen kann, dass die Zähigkeit

---

[1]) Faraday, Exp. Res. Ser. VIII, §. 966 u. f. 1834*. — [2]) Magnus, l. c.

schneller zunimmt als der erstere und entsprechend bei einer bestimmten Concentration der Lösungen ein Maximum der Leitungsfähigkeit sich einstellt (z. B. bei Lösungen von Zinkvitriol und verdünnter Schwefelsäure). — Der Verfasser[1]) hat diese annähernde Beziehung zwischen der Concentration c, der Zähigkeit z und der Leitungsfähigkeit k einiger Lösungen von schwefelsaurem und salpetersaurem Kupferoxyd und salpetersaurem Silberoxyd im Wasser näher untersucht. Die Zähigkeiten der Lösungen wurden dabei durch Beobachtung der Ausflusszeit gegebener Volumina der Lösungen durch Capillarröhren bestimmt. Es ergab sich, dass der aus der oben ausgesprochenen Relation $k = const. \frac{c}{z}$ abgeleitete Werth $const. = \frac{zk}{c}$ nur innerhalb folgender Grenzen schwankte:

	Gehalt an Salz in 1000 Cubikcentimeter Lösung.	*const.*
Schwefelsaures Kupferoxyd . . .	31,17 — 187,02 Grm.	22,8 — 24,[illegible]
Salpetersaures Kupferoxyd . . .	24,5 — 91,6	94,3 — 106,[illegible]
Salpetersaures Silberoxyd	42,5 — 170	138 — 168
Kali	31,7 — 123,6	122 — 126,[illegible]

---

[1]) Wiedemann, Pogg. Ann. Bd. XCIX, S. 228. 1856*. Ueber die Verhältnisse der Elektrolyse vergl. auch eine nach dem Druck erschienene Abhandlung von Quincke (Pogg. Ann. Bd. CXLIV, S. 1. 1871*).

Zweites Capitel.

Einfluss der Elektrolyse auf den Leitungswiderstand und die elektromotorische Kraft im Schliessungskreise.

---

438 Die Intensität eines galvanischen Stromes, welcher einen Elektrolyt chfliesst, kann auf verschiedene Weise in Folge der elektrolytischen esse geändert werden.

1) Indem sich auf der einen oder anderen Elektrode oder an der tactstelle zweier in den Stromkreis eingefügter Elektrolyte Substanzen heiden, welche dem Strome einen anderen Widerstand darbieten, als Elektrolyten selbst. Diese Erscheinungen sind es, welche das Auftreten Widerstandes des Ueberganges, der unipolaren Leitung und des ndären Widerstandes bedingen.

2) Indem sich an den Elektroden durch den elektrolytischen Process den Elektrolyten Stoffe abscheiden, welche entweder a) für sich bedere elektromotorische Wirkungen gegen die Elektroden oder den ktrolyt ausüben, oder b) die Oberflächen der Elektroden in einer eigenmlichen Art verändern, dass dieselben anders elektromotorisch wirken, vorher. Wir werden dies in dem Abschnitt: „Polarisation“ näher geben.

A. Widerstand des Ueberganges.

439 Der Einfluss der Elektrolyse auf den Widerstand der Schliessung igt sich namentlich deutlich, wenn eines der aus dem Elektrolyte abschiedenen Ionen sehr schlecht leitet, oder wenn eines der Ionen sich mit r Elektrode zu einer schlecht leitenden Verbindung vereint, und so die

Elektrode mit einer dichten, schlecht leitenden Schicht überzog
rscheinungen treten z. B. ein, wenn aus einem El
ium) Schwefel u. s. f. abgesondert wird, oder z. B. v
e zwischen Kupferelektroden zersetzt wird. Dann
e positive Elektrode mit einer dichten schwarzen
und der Strom hört fast gänzlich auf, kann aber
durch A tzen der Oxydschicht wieder hergestellt werden.

A iese Weise entsteht also durch die Elektrolyse in viel
in der Lei ng ein besonderer Widerstand, den man mit dem N
Wide des Ueberganges bezeichnen kann, da er sic
Stelle t, wo der Strom von den Elektroden in den Elektro
geht. — Grösse dieses Widerstandes wird selbstverständlic
den der Ve r verschieden sein, und ebenso
der den El abgelagerten Substanzen, wi
Dichtigkeit ihrer Anhäufung, als von der Stromesdichtigkeit a

In einzelnen Fälle Uebergangswiderstand sogar
sein, wenn nämlich die lektrolyse ausgeschiedenen St
leiten, als der Elektrolyt. — Di wird z. B. eintreten bei der Z
der Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd zwischen Platinel
wenn sich allmählich an der positiven Elektrode Schwefelsäure a
und in der umgebenden Lösung vertheilt. — Im Allgemeinen
so bei jedem elekt ytis P ss ein (positiver oder negativ
gangswiderstand i r geringerem Maasse herstell

Dass auch an d nzfläche weier einander berührender, v
hintereinander du römter Fl ssigkeiten ein Uebergangsw
auftreten kann, wenn z. B. die Verbindungen, welche durch die
begegnenden Ionen gebildet werden, unlöslich sind, ist von vorn he

Dass beim Uebergang des Stromes aus einem Metall in ei
kein besonderer Uebergangswiderstand auftritt, haben wir scho
erwähnt.

440 Unipolare Leitung. Besonders interessant zeigt sich de
gangswiderstand in einzelnen, zuerst von Erman[1]) beobachtete
Verbindet man die Pole einer isolirten Säule mit zwei Elekt
und berührt den einen oder anderen derselben mit einem Stück
trockneter Seife, welches durch einen in dasselbe hineingesenkte
mit dem Erdboden verbunden ist, so wird hierdurch die Elektri
Poles vollständig abgeleitet.

Werden aber beide Poldräthe der isolirten Säule in ein isolirte
stück eingesteckt, so bewahren die Elektroskope an den Polen di
genz ihrer Goldblättchen. Leitet man nun die Seife durch Berüh
einem Drath zum Erdboden ab, so wird nur das mit dem negati
verbundene Elektroskop entladen, während die Goldblättchen des

---

[1]) Erman, Gilb. Ann. Bd. XXII, S. 14. 1806*.

tiven Pol verbundenen so weit divergiren, wie wenn der negative Pol Säule direct abgeleitet wäre. — Entsprechend erhält man einen Schlag, n man den positiven Leitungsdrath und die Seife mit den befeuchte- Fingern berührt; nicht aber, wenn man den negativen Drath und die e berührt. — Aus diesen Versuchen würde folgen, dass nur die Elek- tät des negativen Poles der Säule in die Seife übergegangen, die ktricität des positiven Poles aber an demselben zurückgehalten wor- ist. — Aus diesem Grunde bezeichnet Erman die Seife als einen ativ-unipolaren Leiter.

Ganz vollständig ist indess die Isolation des negativen Poles bei schenlegung der Seife zwischen die Pole der isolirten Säule nicht, n ein wenig vermindert sich stets hierbei die Divergenz der Gold- tchen der Elektroskope an den Polen[1]). Wenn eine Volta'sche Säule schwach wirkt, wie z. B. eine mit Leimscheiben aufgebaute Säule, er sich wegen der schlechten Leitungsfähigkeit des Leimes die Ladung Pole nur sehr langsam herstellt[2]), oder eine trockene Säule[3]), so den ihre Pole sogar bei Verbindung durch die Seife vollständig ent- n.

Der Grund dieser Erscheinungen, über den man längere Zeit ver- edene Ansichten hegte, ist zuerst von Ohm[4]) vollständig aufgeklärt den. — Durch den Strom, welcher die Seife durchfliesst, wird dieselbe setzt. An dem negativen Poldrath scheidet sich Alkali aus, welches ch seine Reaction auf Pflanzenfarben erkannt werden kann[5]). An dem itiven Drath aber setzt sich die Fettsäure der Seife an, welche als eine r schlecht leitende Substanz den Durchgang der Elektricität ganz oder ilweise hemmt, gerade wie wenn der Drath mit einer dünnen Firniss- icht überzogen worden wäre.

Erscheint die fette Säure in nur geringer Dichtigkeit, so vermag sie h nicht die Leitung zu unterbrechen, so z. B. bei Einschaltung der fe zwischen den Polen einer sehr schwach wirkenden Säule, oder bei naligem Heranbringen der Seife an den positiven Pol der Säule.

Auch bildet sich die schlecht leitende Schicht durch den elektrolyti- n Process erst allmählich. Steckt man daher in ein frisches Seifenstück i Dräthe, verbindet den einen mit dem negativen Pol einer Säule, de- positiver Pol mit einem Elektroskop verbunden ist, und hält dabei Seife in der Hand, so zeigt das Elektroskop das Maximum des Aus- ages. Wird jetzt der zweite Drath in der Seife an den positiven Pol racht, so fallen erst momentan die Goldblättchen des Elektroskopes ammen, steigen aber gleich wieder zu ihrem höchsten Stande. Man n nun die Seife mit ihren Dräthen aus der Verbindung mit der Säule ausnehmen. Noch nach einer Viertelstunde bewahrt sie dann ihre iso-

---

[1]) Configliacchi und Brugnatelli, Gehlen's Journ. Bd. VII, S. 319. 1809*. — iot, Bullet. des Sciences 1816, p. 103*. — [3]) Erman, l. c. — [4]) Ohm, Schweigg. n. Bd. LIX, S. 385*; Bd. LX, S. 32. 1830*. — [5]) Prechtl, Gilb. Ann. Bd. XXXV 9. 1810*.

lirende Eigenschaft, wenn man sie in gleichem Sinne, wie vorher, zwischen die Pole der Säule bringt. Fügt man sie aber in umgekehrter Lage, wie vorher, zwischen die Pole der Säule, so fallen Anfangs die Goldblättchen am positiven Pol wieder zusammen und erheben sich erst nachher.

Legt man zwischen die positive Elektrode und die Seife ein feuchtes Papier, oder benetzt man die Seife daselbst schwach, so wird die durch den Strom abgeschiedene Fettsäure mit Feuchtigkeit getränkt und kann nun nicht mehr eine isolirende Schicht bilden.

Schichtet man [1]) daher eine Zinkplatte, eine Scheibe trockner Seife, einen befeuchteten Tuchlappen und eine Kupferplatte auf einander, und verbindet die Zink- und Kupferplatte mit den Enden des Drathes eines Galvanometers, so erhält man keinen Strom, da sich sogleich die nichtleitende fette Säure aus der Seife an der trocknen Zinkplatte abscheidet. — Baut man aber die Platten in der Reihenfolge: Zink, feuchtes Tuch, Seife, Kupfer, auf, so erhält man im Galvanometer einen Strom, da nun die Säure der Seife an dem befeuchteten Tuch ausgeschieden wird.

In ganz ähnlicher Weise negativ-unipolar verhält sich auch getrocknetes Eiweiss.

441 Ganz analoge Erscheinungen der negativen Unipolarität zeigen sich, wie Ohm zuerst dargelegt hat, auch bei der Elektrolyse von concentrirter Schwefelsäure zwischen Zink-, Kupfer-, Silber- oder Messingelektroden. — Auch hier bildet sich durch den elektrolytischen Process um die positive Elektrode ein in der concentrirten Schwefelsäure unlöslicher Ueberzug von schwefelsaurem Zinkoxyd, Kupferoxyd oder Silberoxyd, welcher sehr schlecht leitet. — Der Ausschlag eines in den Schliessungskreis eingefügten Galvanometers vermindert sich bald sehr stark, namentlich bei Zink- und Messingelektroden, weniger bei Silber- und Eisenelektroden. — Leitet man dann einen Punkt der Säure ab, so bewahrt, wie bei den Versuchen mit der Seife, ein mit dem positiven Pol der Säule verbundenes Elektroskop seine Divergenz. — Wird der Säure allmählich Wasser zugesetzt, so löst sich bei einer gewissen Verdünnung der nicht leitende Salzüberzug auf, und die Goldblättchen des Elektroskopes fallen zusammen. — Eine positive Elektrode von Gold und Platin zeigt die Erscheinungen der Unipolarität nicht, da sich auf ihr kein schlecht leitender Salzüberzug bilden kann. Die Beschaffenheit der negativen Elektrode ist dagegen ohne Einfluss. — Man kann sich leicht direct von der schlechten Leitungsfähigkeit des Salzüberzuges auf der positiven Kupfer-, Silber-, Zinkelektrode in der Schwefelsäure überzeugen, wenn man die negative Elektrode in derselben mit dem einen Ende des Drathes eines Galvanometers, und das andere Ende des letzteren mit einem Gefäss voll Quecksilber verbindet. Senkt man in dieses die noch mit dem positiven Pol der Säule verbundene positive Elektrode, aber nicht tiefer, als sie in die Schwefelsäure

---

[1]) Pfaff, Kastner's Archiv Bd. XI, S. 291. 1827*.

eingetaucht war, so zeigt das Galvanometer keinen oder nur einen sehr schwachen Strom an.

Die unipolaren Eigenschaften verschiedener Flammen werden wir im Capitel „Thermoelektricität“ behandeln.

Secundärer Widerstand poröser Körper. Ein ferneres Beispiel von Widerständen, welche in Körpern durch den Durchgang des Stromes selbst entwickelt werden, liefert die Untersuchung des secundären Widerstandes poröser Körper durch E. du Bois-Reymond[1]). Schaltet man zwischen zwei mit Kupfervitriollösung getränkten Papierbauschen, welche in Tröge tauchen, die mit der gleichen Lösung gefüllt sind und durch Kupferelektroden mit den Polen einer 20gliedrigen Grove'schen Säule verbunden sind, feuchte poröse Körper, wie z. B. einen Cylinder von geronnenem Eiweiss ein, so nimmt die durch ein Spiegelgalvanometer gemessene Stromintensität im Schliessungskreise bis zu einem Minimum schnell ab. Diese Abnahme ist nicht durch die Polarisation der ohnehin kaum polarisirbaren Elektroden bedingt, denn bei Verbindung der Zuleitungsgefässe durch eine mit Kupferlösung gefüllte Röhre findet sie nicht statt. Sie entsteht auch nicht durch eine innere Polarisation des porösen Körpers (s. w. u.), denn bei Umkehrung der Verbindung der Säule mit den Elektroden zeigt sich, wie es in diesem Falle geschehen würde, nicht nur keine Zunahme der Intensität, sondern eine kleine Abnahme, und dann erst eine allmähliche Zunahme derselben bis zu einem Maximum und nachher wiederum eine etwas langsamer erfolgende Abnahme bis zu demselben Minimum wie vorher. Es tritt also hier ein neuer „secundärer“ Widerstand bei der Anwendung der porösen Leiter auf, welcher zuerst bei Umkehrung der Stromesrichtung ab- und dann wieder zunimmt. Dieser secundäre Widerstand zeigt sich bei einer grossen Reihe von Körpern, so z. B. bei Kreide und Bimsstein mit Wasser gesotten (schwach), Quarzsand, Schwefelblumen mit Wasser angerührt, Quarzsand mit verdünnter Schwefelsäure. Dagegen zeigt Modellirthon und geschlämmter Sand und Wasser keinen secundären Widerstand. Ferner zeigen ihn hartgesottenes Eiweiss, Faserstoff aus Rinderblut, erstarrter Leim (zuweilen), Speckhaut von Pferdeblut, Seife, bei welcher letzteren der Widerstand sehr schnell zu verschwinden scheint, indem bei Umkehrung der Richtung des Stromes derselbe Anfangs sogleich das Maximum seiner Intensität zeigt; ferner Prismen aus Kartoffeln, Mohrrüben, Aepfeln, Birnen, Petersilienwurzeln, saftige Pflanzenstengel von Begonia, weniger deutlich auch gesottene Hölzer u. s. f.; ein Stück Rippe, Rippenknorpel, Sehnen, elastische Gewebe, Rückenmark, Haut, Muskelfleisch, roh und gekocht, in der Richtung der Fasern und senkrecht darauf. — Hierbei zeigen oft Körper starken secundären Widerstand, die

442

---

[1]) E. du Bois-Reymond, Monatsber. der Berl. Akad. 1860. 19. April, 20. Dec. p. 172 u. 846*.

keine innere Polarisation zeigen (Fliesspapier mit verdünnter Schwefel- und Salpetersäure getränkt); und umgekehrt (Modellirthon), so dass zwischen beiden Phänomenen keine directe Beziehung besteht.

Der secundäre Widerstand ist ein doppelter, ein äusserer und innerer. Ersterer zeigt sich an den Enden der porösen Körper, letzterer in ihrer ganzen Masse.

1. Aeusserer secundärer Widerstand. Leitet man durch ein Eiweissprisma vermittelst der mit Kupfervitriollösung getränkten Bäusche einen Strom, so bemerkt man zuerst dicht an der Eintrittsstelle desselben die Bildung einer kleinen Furche, welche sich allmählich vertieft und auf eine Entfernung von 2 bis 4^{mm} von der Eintrittsstelle fortrückt und so eine Einschnürung oder Würgung des Prismas hervorruft. Die ganze Strecke von der Eintrittsstelle bis zur Würgung erscheint hart und trocken. Schneidet man das Eintrittsende bis zur Würgung ab und bringt das Prisma wieder zwischen die Zuleitungsbäusche, so verschwindet der secundäre Widerstand fast ganz; Abschneiden eines kürzeren Endes des Prismas daselbst hebt ihn nicht auf. Schaltet man das abgeschnittene Stück allein zwischen die Bäusche, so bringt es fast einen gleichen Widerstand hervor, wie das ganze Prisma. Das Eintrittsende erscheint häufig härter als das Austrittsende. An der Austrittsstelle des Stromes zeigt sich eine ähnliche Erscheinung nicht; Abschneiden eines Stückes des Prismas an derselben steigert die gesunkene Stromintensität kaum.

Der äussere secundäre Widerstand findet sich also namentlich an der Eintrittsstelle des Stromes in das Prisma.

Legt man auf die Zuleitungsbäusche Bäusche, welche mit Lösung von Kochsalz, Salmiak, Chlorcalcium, Quecksilberchlorid, Glaubersalz, neutralem oder doppelt chromsaurem Kali, kohlensaurem Kali, Kalihydrat, Alkohol, Essigsäure, Brunnenwasser getränkt sind, und zwischen diese das Eiweissprisma, so zeigt sich kein secundärer Widerstand, obgleich gleichfalls eine Würgung des Eiweisses an der Eintrittsstelle des Stromes erscheint.

Legt man auf solche Bäusche das Eiweissprisma und unterbricht es in der Mitte durch einen mit anderen Lösungen getränkten Bausch, so kann man leicht entscheiden, ob diese letztere Lösung secundären Widerstand hervorruft. So zeigt sich ein solcher, ausser bei Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, noch bei Lösung von Zinkvitriol, Bleizucker, Zinkchlorid, Alaun, verdünnter Schwefelsäure ($^1/_{19}$), Salpetersäure ($^1/_9$) und endlich Lösung von salpetersaurem Silberoxyd. In letzterem Fall findet sich indess keine Würgung des Prismas.

Eiweissprismen zwischen Platinelektroden verhalten sich ähnlich; es zeigt sich eine Einschnürung an der Eintrittsstelle, und das ganze Prisma nimmt die Gestalt eines gegen die negative Elektrode erweiterten abgestumpften Kegels an. Der secundäre Widerstand nimmt bei Umkehrung des Stromes oder Aenderung der Contactstelle der positiven Elektrode mit dem Eiweiss ab. Die Schwächung des Stromes ist zu bedeutend, um der

Polarisation zugeschrieben werden zu können. Dieselbe würde auch viel mehr beim Wechsel der negativen als bei dem der positiven Elektrode verschwinden.

Ganz ähnliche Erscheinungen der Stromesabnahme und plötzlichen theilweisen Wiederherstellung der Intensität bei Umkehrung des Stromes findet man, wenn man auf amalgamirte Zink- oder Kupferelektroden Bäusche legt, welche mit Zink- oder Kupfervitriollösung getränkt sind, und diese durch einen mit derselben Lösung getränkten Streifen Fliesspapier verbindet. Je trockener die Bäusche sind, desto kräftiger tritt die Erscheinung hervor. Auch zeitweises Oeffnen des Stromes bedingt eine Zunahme der gesunkenen Intensität. Die Stromschwächung ist auch hier zu bedeutend, um auf die Polarisation der Elektroden allein zurückgeführt werden zu können.

In vielen Fällen mag dieser secundäre Widerstand durch die Fortführung der Flüssigkeit in dem porösen Körper durch den Strom bedingt sein, wodurch derselbe in der Nähe der positiven Elektrode ausgetrocknet wird; so namentlich bei Anwendung von metallischen Elektroden. Befindet sich der poröse Körper zwischen Papierbäuschen, und leitet die Flüssigkeit in ersterem schlechter, als die in letzteren, so wird jene schneller fortgeführt als diese, und es kann der poröse Körper an der Eintrittsstelle des positiven Stromes ausgetrocknet, an der Austrittsstelle kegelförmig aufgetrieben werden. — Beim Oeffnen des Stromes diffundirt die Flüssigkeit wieder in die trockenen Stellen; ebenso wird sie bei Umkehrung des Stromes in sie hineingetrieben, und so wird der äussere secundäre Widerstand dadurch zum Theil für einige Zeit aufgehoben. Sind die porösen Körper mit Salzlösungen getränkt, die besser leiten, als die Flüssigkeit in den Zuleitungsbäuschen, so findet die Erscheinung nicht statt.

Auch durch Bildung von schlechtleitenden Niederschlägen bei der Ueberführung der Lösung aus den Zuleitungsbäuschen in den porösen Körper, dessen durch den Strom erhöhte Temperatur diese Niederschläge begünstigt, kann zuweilen der äussere secundäre Widerstand bedingt sein; so vielleicht bei Anwendung eines mit Lösung von chromsaurem Kali getränkten Papierbausches zwischen Bäuschen mit Kupferlösung, wo sich basisch chromsaures Kupferoxyd bilden kann, oder in einem mit verdünnter Schwefelsäure getränkten Bausch zwischen denselben Bäuschen, wo durch die hohe Temperatur des ersteren das an der Eintrittsstelle des Stromes eindringende Salz krystallisirt.

Auch fällen alle Lösungen, welche, in einen Bausch zwischen Eiweissprismen gebracht, secundären Widerstand geben, das Eiweiss. — Indess passt diese Erklärung nicht überall, da z. B. solche Fällung auch durch Quecksilberchloridlösung und Alkohol bedingt wird, ohne dass diese Lösungen secundären Widerstand hervorrufen. Ferner zeigen sich manche andere Widersprüche. So giebt ein Eiweissprisma, in das ein Papierbausch mit Lösung von salpetersaurem Silberoxyd eingeschaltet ist, keine Wür-

gung, wohl aber secundären Widerstand. Dagegen giebt Papier mit Kochsalzlösung zwischen Bäuschen mit Kupfervitriollösung die Würgung, obgleich die erstere Lösung bei ihrem geringen Widerstand langsamer wandert als Kupfervitriollösung und keinen secundären Widerstand erzeugt. — Es müssten also hier die Bedingungen des Auftretens desselben in den einzelnen Fällen besonders studirt werden.

Hat sich die Stromintensität in den beschriebenen Fällen bei Anwendung einer bestimmten Säule durch Bildung des äusseren secundären Widerstandes auf ein Minimum reducirt, und leitet man plötzlich einen intensiveren Strom durch den porösen Körper, so sinkt auch dessen Intensität noch. Der secundäre Widerstand wächst also mit wachsender Stromintensität. Giebt man dem Eiweissprisma an den die Bäusche berührenden Stellen eine keilförmige oder spitzige Gestalt, oder wendet man statt flach an das Prisma anliegender Bäusche keilförmige oder spitze Bäusche an, so tritt der äussere secundäre Widerstand schon bei Anwendung viel schwächerer Säulen, z. B. schon eines Daniell'schen Elementes hervor. Derselbe wächst also mit abnehmendem Querschnitt des vom Strom durchflossenen Theiles des porösen Körpers. — Ist das Prisma nur an einen Ende zugeschärft, so tritt bei schwachen Intensitäten der äussere secundäre Widerstand in demselben nur auf, wenn jenes Ende der Eintrittsstelle des Stromes entspricht.

443 2. Neben diesem äusseren zeigt sich auch ein innerer secundärer Widerstand. Man legt z. B. die Enden eines Eiweissprismas auf die mit Kupfervitriollösung getränkten Bäusche der die Elektroden enthaltenden Gefässe, und legt an zwei Stellen des Prismas, welche so weit von den Enden liegen, dass sich in ihnen der äussere secundäre Widerstand beim Hindurchleiten des „Hauptstromes“ nicht mehr bildet, keilförmige, mit gesättigter Zinklösung getränkte und mit Eiweisshäutchen bedeckte keilförmige Bäusche, welche in Zuleitungsgefässe von amalgamirtem Quecksilber eintauchen. Nun schaltet man momentan die letzteren in einen Schliessungskreis ein, der ein Daniell'sches Element und ein Spiegelgalvanometer enthält. Beobachtet man den Ausschlag des letzteren zu verschiedenen Zeiten nach dem Durchleiten des Hauptstromes durch das Prisma, indem man diesen Strom durch eine Wippe an zwei Stellen öffnet und dafür den Schliessungskreis des Daniell'schen Elementes schliesst, so zeigt sich eine allmähliche Abnahme des Stromes in letzterem, also die Bildung eines inneren secundären Widerstandes im Eiweissprisma. Nimmt bei Umkehrung der Stromesrichtung des Hauptstromes die Intensität desselben auf einige Zeit zu, so steigt auch zugleich die Intensität des Stromes des Daniell'schen Elementes (des „Hülfsstromes“). — Die Oeffnung des Hauptstromes geschah an solchen Stellen, dass sich bei der neuen Verbindung kein Theil desselben in den Kreis des Hülfsstromes verbreiten konnte. — Eine innere Polarisation des Eiweissprismas kann der Grund dieser Erscheinung nicht sein, da die Stromesschwächung sich nahezu

gleich blieb, welches auch die relativen Richtungen des Hauptstromes und des Stromes des Daniell'schen Elementes waren; auch konnte an den angelegten Keilbäuschen kein äusserer secundärer Widerstand entstanden sein, da das Phänomen sich auch zeigte, wenn der Hauptstrom erst durch das Prisma geleitet wurde, und dann nach Entfernung der Zuleitungsbäusche des Hauptstromes die zum Schliessungskreise des Hülfsstromes führenden Bäusche angelegt wurden. — Es scheint also in dem Eiweiss durch den Strom ein „innerer" secundärer Widerstand entwickelt worden zu sein. Beim Eiweiss kann der innere secundäre Widerstand dadurch bedingt sein, dass dasselbe durch den Hauptstrom bedeutend erwärmt und also besser leitend wird. Schwächt sich nun derselbe durch den gebildeten äusseren secundären Widerstand, so nimmt die Temperatur des Eiweisses ab, sein Widerstand wächst, die Stromintensität in dem zweiten Schliessungskreise sinkt. Auch bei äusserer Aenderung der Temperatur des Eiweissprismas zeigen sich analoge Aenderungen des Widerstandes. Für diese Erklärung spricht auch der Umstand, dass die Intensität des Hülfsstromes sich zwar stets mit der Aenderung der Intensität des Hauptstromes gleichmässig ändert, aber vor dem Durchleiten des letzteren, wenn das Eiweissprisma noch kalt ist, doch die Intensität des Hülfsstromes kleiner, der Widerstand des Prismas grösser ist, als während des Hindurchleitens. Beim andauernden Oeffnen des Hauptstromes sinkt dann die Intensität des Hülfsstromes, da der Widerstand des Eiweisses mit seiner Erkaltung wächst. Schneidet man aus dem Eiweissprisma in der Mitte ein Stück heraus und setzt es während des Hindurchleitens des Hauptstromes umgekehrt an seine frühere Stelle, so zeigt sich die Intensität desselben unverändert.

Bei einem Kartoffelprisma zeigt sich im Gegentheil stets eine Zunahme des Widerstandes beim Durchleiten des Hauptstromes, und nach dem Oeffnen des letzteren eine allmähliche Abnahme des inneren secundären Widerstandes. Auch ist der Widerstand des Prismas so gross, dass die Intensität des Hauptstromes und die Temperaturveränderungen durch denselben sehr klein sind. Endlich nimmt die Intensität des Hauptstromes bei Umkehrung des aus dem Prisma herausgeschnittenen Mittelstückes zu und dann erst allmählich wieder ab. Während also ein eigentlicher innerer secundärer Widerstand im Eiweiss nicht vorhanden ist, zeigt er sich ganz sicher an dem Kartoffelprisma.

In den verschiedenen Theilen des Kartoffelprismas steigt und fällt der secundäre Widerstand gleichmässig. — Ist die Richtung des Hauptstromes gegen die des Nebenstromes geneigt (z. B. bei Anwendung von Kartoffelcylindern, gegen deren Cylinderfläche die keilförmigen Zuleitungsbäusche des Haupt- und Nebenstromes so gelegt sind, dass sie einen Winkelabstand von 45 bis 135° hatten), so zeigt sich dennoch der innere secundäre Widerstand gleich gross. Er scheint also von der Richtung des ihn erzeugenden Stromes unabhängig zu sein. — Mit der Dauer und der Dichtigkeit des Hauptstromes nimmt der innere secundäre Widerstand allmählich

bis zu einem Maximum zu. — Man kann dies namentlich gut beobachten, wenn man das Kartoffelprisma zwischen zwei mit Kochsalzlösung getränkte Bäusche bringt, die man auf die früheren, mit Kupfervitriollösung getränkten Bäusche des Hauptstromes legt. Es fällt dann an ihrer Berührungsstelle mit dem Kartoffelprisma der äussere secundäre Widerstand fort. Verwendet man verschieden dicke Kartoffelprismen, so sind bei ursprünglich gleicher Stromstärke des Hauptstromes die Schwankungen seiner Intensität bei dickeren Prismen kleiner als bei dünneren. — Wechselt man die Richtung des Hauptstromes, so steigt erst seine Intensität und fällt dann wieder, was bei einem Eiweissprisma nicht der Fall ist. — Wechselt man die Richtung des Hauptstromes öfter, so nehmen die Schwankungen seiner Intensität allmählich ab.

Ausser frischen Pflanzentheilen zeigen bis jetzt keine sonstigen animalischen oder unorganischen Stoffe den inneren secundären Widerstand. Auch die Pflanzentheile verlieren durch Einsenken in siedendes Wasser die Fähigkeit, denselben anzunehmen. Eine genügende Erklärung der Bildung des inneren secundären Widerstandes ist bis jetzt noch nicht in allen Fällen zu geben.

B. Polarisation.

I. Allgemeine Angaben.

Unterschied der Polarisation vom Uebergangswiderstande. Bestimmungsmethoden.

444 In einer anderen Art, wie durch den Uebergangswiderstand, wird die Intensität eines elektrolysirend wirkenden Stromes verändert, wenn

1. die durch denselben an den Elektroden ausgeschiedenen Stoffe selbst elektromotorisch wirken;

2. die Elektroden selbst durch die an ihnen ausgeschiedenen Ionen secundär so verändert werden, dass sie anders elektromotorisch wirken als vorher; oder

3. an der Trennungsfläche zweier Elektrolyte durch den Strom Stoffe gebildet werden, die sich anders elektromotorisch gegen die Elektrolyte verhalten, als letztere unter einander.

Die auf diese Weise erzeugten elektromotorischen Kräfte bezeichnet man mit dem Namen der Polarisation der Elektroden.

Ein Beispiel für die erste Art der Polarisation ist das folgende: Bei der Elektrolyse von Salzen, z. B. schwefelsaurem Natron, scheidet sich die Säure und der Sauerstoff an der positiven, die Basis und der Wasserstoff an der negativen Elektrode ab, und es entsteht dadurch eine elektro-

motorische Erregung in der Zerlegungszelle, die in ihr einen Strom positiver Elektricität von der negativen zur positiven Elektrode hervorruft. Dieser Strom ist dem ursprünglichen entgegengesetzt und vermindert daher die Intensität dieses letzteren. Verbindet man nach dem Hindurchleiten des Stromes die Elektroden des Zersetzungsapparates für sich mit den Enden des Drathes eines Galvanometers, so zeigt dieses gleichfalls den durch die elektromotorische Kraft im Apparat erzeugten Strom an. — Ganz ähnliche Resultate erhält man bei der Elektrolyse anderer Salze, z. B. des Salpeters, Chlorbariums, Salmiaks u. s. f. — Die hierbei durch Abscheidung von Säure und Basis an den Elektroden entstehenden elektromotorischen Kräfte sind ganz entsprechend denen, welche beim Contact dreier Flüssigkeiten mit zwei Elektroden desselben Metalles auftreten (§. 62). — Zu ihnen kommen indess noch die elektromotorischen Wirkungen der an den Elektroden ausgeschiedenen Gase.

Ein anderes Beispiel dieser Art, welches von E. du Bois-Reymond[1]) in seinen Einzelheiten genau studirt ist, ist das folgende: Werden zwei verticale, gut ausgeglühte Platindräthe mit ihren Spitzen auf ein auf einer horizontalen Glasplatte ausgebreitetes, mit Jodkaliumlösung befeuchtetes Stück Fliesspapier gedrückt und mit den Polen einer mehrgliedrigen Grove'schen Säule verbunden, so erscheint unter der als positive Elektrode dienenden Platinspitze ein brauner Fleck von Jod. Das an der anderen Spitze aus dem abgeschiedenen Kalium secundär gebildete Kali diffundirt in die Lösung. — Bringt man nun einen Rheostat als Nebenschliessung zu dem Zersetzungsapparat an und öffnet nach sehr kurzer Schliessung den die Säule enthaltenden Zweig durch einen Schlüssel (Fig. 36 S. 117), so erscheint jetzt auch unter der zweiten Spitze ein schwächerer secundär erzeugter Jodfleck, der zunimmt, während der primäre Jodfleck schwächer wird. Bei längerer Schliessung des Stromes vor dem Oeffnen und namentlich bei grösserer Dichte desselben bleibt der secundäre Jodfleck aus. Setzt man aber die negativen Platinelektroden an anderen Stellen des Papieres auf, oder wischt sie ab und setzt sie dann wieder an ihre frühere Stelle, so erscheint der secundäre Fleck.

Durch die primäre Abscheidung des Jods und des indirect gebildeten Kalis entsteht bei der Umschaltung der Schliessung ein Polarisationsstrom, der durch den die Nebenschliessung bildenden Rheostat von der am primären Jodfleck befindlichen Spitze zu der gegenüberstehenden Spitze auf dem Jodkaliumpapier fliesst und an letzterem die secundäre Jodabscheidung bewirkt. Man kann diesen Strom auch durch Einschaltung eines Galvanometers in den Schliessungskreis des Zersetzungsapparates nachweisen. — Bei längerer Schliessung des primären Stromes und grösserer Dichtigkeit desselben ist so viel Kali an der negativen Elektrode abgeschieden, dass das durch den Polarisationsstrom daselbst frei gemachte Jod sogleich aufgelöst wird.

---

[1]) E. du Bois-Reymond, Monatsber. der Berl. Akad. 1861, Bd. I. S. 1110*.

gekommen war. — Bei anderen Versuchen, bei welchen de la Rive
dräthe als Elektroden benutzte, und u. A. nachwies, dass ihr in der
gkeit befindliches Ende gegen das Ende ausser derselben elektro-
isch wirken könne, wenn beide als Elektroden benutzt würden,
e er die Erscheinungen aus einer eigenen Coërcitivkraft der Elek-
für die Elektricitäten erklären zu können.

uch Matteucci[1]) hat viele ähnliche Versuche über denselben Ge-
nd angestellt.

ie eben mitgetheilten Ansichten werden durch die im Folgenden
ihrten Versuche widerlegt, welche nachweisen, dass die Polarisation
ı Auftreten einer neuen, die elektromotorische Kraft der primären
vermindernden elektromotorischen Kraft, nicht aber in dem eines
Widerstandes, des Uebergangswiderstandes, besteht, der sich frei-
ıch in einzelnen Fällen neben der Polarisation bilden kann.

ei der Bildung von Bleisuperoxyd auf der einen Bleielektrode eines
rzersetzungsapparates ist die Erzeugung der elektromotorischen
der Polarisation ohnehin einleuchtend; man kann die Bleielektrode
etwa durch Einsenken in ozonisirten Sauerstoff mit einer Schicht
peroxyd bedecken und sie einer anderen Bleiplatte in verdünnter
felsäure gegenüberstellen; sie verhält sich gegen letztere dann eben-
wenn das Superoxyd auf ihr durch den elektrolytisch ausgeschie-
Sauerstoff gebildet wäre. Da das Superoxyd schlechter leitet, als
ei, so erzeugt es zugleich auch einen Uebergangswiderstand.

Bei der Zersetzung von verdünnter Schwefelsäure und alkalischen Salz- **447**
gen zwischen Platinplatten lässt sich nachweisen, dass das gebildete
und die abgeschiedene Säure nur zum kleinsten Theil, dagegen
ıs überwiegend die an den Platten abgeschiedenen Gase, das Sauer-
und Wasserstoffgas die Oberfläche der Platten elektromotorisch ver-
ı und sie so gewissermaassen zu Erregerplatten eines Gaselementes
n.

n Gegensatz hierzu hatte man früher geglaubt, dass hierbei die
idung von Säure und Alkali an den Elektroden der einzige Grund
ctromotorischen Erregung in den Zersetzungszellen wäre, so Volta
cquerel[2]). Man meinte, dass die daselbst auftretenden Gase
er nicht zu derselben beitrügen.

gen sprechen indess verschiedene Gründe. Einmal beobachtet
ehr schnell erfolgende bedeutende Abnahme der Stromintensität,
in den Schliessungskreis einer Säule einen Wasserzersetzungs-
altet, der statt der Salzlösung nur Wasser oder verdünnte
chen Platinelektroden enthält. Bei Verbindung seiner

de Chem. et de Phys. T. LXIII, p. 256. 1836*; T. LXVI,
araday, Exp. Res. Ser. VIII, §. 1008 u. flgde. 1834*. —
. 109. 1835*.

Man kann zur Erklärung der Bildung des secundären Jodflecks anzunehmen, dass das an der negativen Elektrode durch den primären Strom gebildete Kali schneller in die Jodkaliumlösung diffundirt, als das Jod, und so das secundär abgeschiedene Jod bei kürzerer Schliessung des primären Stromes nicht mehr Kali genug vorfindet, um gelöst zu werden.

Da meist die positive Elektrode sich, ausser mit Jod, auch mit Ozon beladet, indem sie schon für sich allein, nach Lostrennung von der Säule auf das Jodkaliumpapier gedrückt, Jod daselbst abscheidet, ähnlich wie eine in saurem Wasser verwendete positive Platinelektrode, so kann auch der secundäre Jodfleck allein durch das an der positiven Elektrode des Polarisationsstromes gebildete Ozon aus der Jodkaliumlösung abgeschieden sein, um so mehr, als Erwärmung der mit dem Jodkaliumpapier bedeckten Glasplatte über einem Wasserbade die Bildung des Ozons und so auch die Bildung des secundären Fleckes hindert, und auch die positive Elektrode des primären Stromes durch Erwärmen die Eigenschaft verliert, für sich aus dem Jodkalium Jod auszuscheiden. —

Bringt man in den Schliessungskreis der Säule ausser dem Jodkaliumapparat mit frisch ausgeglühten Elektroden noch ein Voltameter mit Platinplatten in verdünnter Schwefelsäure, so erscheint der secundäre Jodfleck bei ganz kurzer Schliessung stärker als der primäre, indem dann der Polarisationsstrom des Voltameters zu dem des Jodkaliumapparates hinzutritt und denselben sogar überdauert, nachdem die secundäre Wirkung durch letzteren allein ein Ende erreicht hat, sobald der primäre und secundäre Fleck gleich stark entwickelt sind.

Sind die Elektroden des Jodkaliumapparates schon gebraucht, so zeigt sich diese Erscheinung nur bei einer bestimmten Stromesrichtung, trotzdem die Elektroden am Galvanometer keine Ungleichartigkeiten zeigen. Es mag dies von Oberflächenänderungen derselben herrühren.

Besteht die positive Elektrode des primären Stromes statt aus einer Platinspitze aus einer Platinplatte, die negative Elektrode aus einer Spitze, so tritt der secundäre Jodfleck nach kurzer Schliessung kaum hervor, deutlicher indess bei Einfügung des Voltameters mit verdünnter Säure, wohl weil hier das Kali an der spitzen negativen Elektrode in grösserer Dichtigkeit abgeschieden ist, und so das Jod schneller gelöst wird. Ist die negative Elektrode aus einer Platinplatte gebildet, so findet das in geringer Dichtigkeit secundär abgeschiedene Jod so viel Kali auf der Platte, dass gar kein secundärer Fleck hervortritt.

Ein Beispiel für die zweite Art der Erzeugung der Polarisation ist dagegen das folgende: Leitet man durch zwei in verdünnter Schwefelsäure befindliche Blei- oder Silber- oder Nickelplatten einen hydroelektrischen oder magnetoelektrischen Strom, so beladet sich die eine mit Wasserstoff, die andere mit Superoxyd, und man erhält bei ihrer directen Verbindung einen sehr starken Polarisationsstrom, der dünne Platindräthe zum Glühen bringt, durch den bei Oeffnung seines Kreises lebhafte Funken erzeugt werden u. s. f. Durch einen Commutator kann man leicht die ab-

wechselnde Verbindung der Platten mit dem Elektromotor und untereinander herstellen. Beim Zusatz einer kleinen Menge von Kalilauge zur Säure bildet sich kein Superoxyd, sondern Ozon entweicht, der Polarisationsstrom verschwindet[1]. —

Die dritte Art der Polarisation wollen wir später in einem besonderen Abschnitt behandeln.

445 Wir betrachten zuerst die Polarisation der Elektroden, bei welchen keine Abscheidung fester Substanzen auf ihrer Oberfläche stattfindet, also die Polarisation durch die Gase.

Diese Polarisation der Elektroden ist schon vor langer Zeit beobachtet worden.

Schon Gautherot[2]) bemerkte im Jahre 1802, dass zwei Platindräthe, welche als Elektroden in Salzwasser gedient hatten, wenn sie auf die Zunge gelegt und vor derselben mit einander berührt werden, die galvanischen Geschmacksempfindungen verursachen und auch Wasserzersetzung hervorrufen können. Ritter[3]) fand dasselbe Resultat an Golddräthen, und beobachtete auch, dass solche Dräthe ein Froschpräparat zum Zucken bringen konnten[4]). Er bemerkte hierbei eine Abnahme der Wirkung, wenn er der Reihe nach Dräthe von Platin, Gold, Silber, Kupfer, Wismuth anwandte, und sah keine Wirkung bei Blei, Zinn, Zink, also den oxydirbaren Metallen. Er fand ferner, dass Goldmünzen, welche zwischen zwei feuchten Tuchscheiben der Wirkung des Stromes einer Säule ausgesetzt waren, nachher eine Polarität zeigten, welche der der Säule entgegengesetzt war. Gestützt auf Gautherot's und seine eigenen Versuche, construirte er seine sogenannte Ladungssäule[5]), gebildet aus einer Anzahl gleichartiger Metallplatten, welche mit feuchten Leitern, z. B. Tuchscheiben, abwechselnd geschichtet waren. Wurde durch diese Ladungssäule der Strom einer galvanischen Säule geleitet, so nahm sie eine „Ladung" an, welche der der ursprünglichen Säule entgegen wirkte. — Wurden ihre Enden mit den Händen berührt, so gab sie einen Schlag. Sie konnte Wasser zersetzen; sie kann auch die Galvanometernadel ablenken. Es zeigen diese Vorgänge stets an, dass die Pole der Ladungssäule denen der primären Säule entgegengesetzt gerichtet sind. — Die Ladungssäule verliert mit der Zeit ihre Wirksamkeit.

---

[1]) Sinsteden, Pogg. Ann. Bd. XCII, S. 17. 1854. Später hat auch Planté (Compt. rend. T. L, S. 640. 1860*. Pogg. Ann. Bd. CIX, S. 655*) ganz analoge Ladungssäulen aus zweien, spiralig um einander gewundenen und nur durch ein Gazenetz getrennten Bleiplatten von 3,33 Quadratmetern Oberfläche hergestellt und als neu beschrieben, die er durch Verbindung mit einer Säule von 5 bis 6 kleinen Bunsen'schen Elementen ladet, und die bedeutende Wirkungen geben. Ihre elektromotorische Kraft soll 1,5 von der des Bunsen'schen Elementes sein. — [2]) Gautherot s. Sue, Hist. du Galvanisme T. I, p. 209; Vogt's Neues Magazin, Bd. IV, S. 832, 1802*. — [3]) Ritter, Vogt's Neues Magazin, Bd. VI, S. 104. 1803*. — [4]) Vergl. Oersted, Journ. de Phys. T. LVII, p. 472. 1803*. — [5]) Ritter, Vogt's Neues Magazin, Bd. VI, S. 115. 1803*.

Ritter erklärte diese Erscheinungen durch die Annahme, dass sich auf der Oberfläche der mit den Polen der Säule verbundenen Metallelektroden an ihrer Grenze mit den schlechter leitenden Elektrolyten die entgegengesetzten Elektricitäten ansammelten, und daselbst auch bei ihrer Trennung von der erregenden Säule verblieben. — In der Ladungssäule sollten sich die entgegengesetzten Elektricitäten allmählich von selbst mit einander ausgleichen, und so die Ladungssäule mit der Zeit ihre Ladung verlieren.

Ritter's Erklärung ist in neuerer Zeit wiederum von Osann[1]) aufgenommen worden. — Indess schon Volta bemerkte, dass durch die chemischen Wirkungen des Stromes die Flüssigkeit in den feuchten Leitern der Ladungssäule zersetzt werde, und so abwechselnd Säure und Alkali mit ihren Metallplatten in Berührung kommen. Es sei daher die Ladungssäule *non una pila che carica, ma bensi una pila che si cangia* [2]).

446 Nachher hat namentlich Marianini[3]) sowohl die Verhältnisse der Ladungssäule, als auch die gleichfalls schon von Ritter beobachtete Schwächung des Stromes einer Säule von mehreren kleineren oder grösseren Elementen untersucht, welche durch Einfügung von „unthätigen" Elementen hervorgebracht wird, d. h. durch wiederholte Einschaltung von Flüssigkeiten zwischen Platten desselben Metalles, also z. B. von Gläsern voll Salzwasser oder saurem Wasser, in denen sich zwei Elektroden von gleichem Metall befanden. Ebenso fügte er einzelne Platten von Blei, Zink oder Kupfer in die in dem Schliessungskreise der Säule befindlichen Flüssigkeiten ein und verglich die Abnahme der Stromintensität mit der Anzahl dieser „Zwischenplatten". Er war geneigt, hierbei eine Art Reflexion der Elektricitäten anzunehmen, während er in der Ladungssäule eine Aenderung der elektromotorischen Stellung der Metallplatten selbst vermuthete, die mit der Zeit von selbst wieder in ihren ursprünglichen Zustand zurückkehrten. — Aehnliche Versuche sind von de la Rive[4]) angestellt worden. Er bemerkte namentlich auch, als er zwei mit Flüssigkeit gefüllte Gläser, welche die Elektroden der Säule enthielten, durch Bogen von verschiedenem Metalle verband, dass der hindurchgeleitete Strom um so mehr geschwächt wurde, je weniger das Metall des Bogens angegriffen wurde. Er sprach hierbei zuerst von einem Uebergangswiderstand, den die Elektricität beim Wechsel der Leiter stets erfahren sollte. — Bei all diesen Versuchen konnten indess keine bestimmten quantitativen Resultate erhalten werden, da das Ohm'sche Gesetz, welchem die beobachteten Werthe angereiht werden mussten, leider noch nicht bekannt oder nicht allgemein zur Ge-

---

[1]) Osann, Pogg. Ann. Bd. LXXIX, S. 580. 1850*. — [2]) Volta, Annali di Chim. del. Brugnatelli, T. XXII, p. 16; Gilb. Ann. Bd. XIX, S. 490. 1805*. — [3]) Marianini, Saggio di Esperienze electrometriche Venezia 1825; Ann. de Chim. et Phys. T. XXXIII, p. 113. 1826*, Schweigg. Journ. Bd. XLIX, S. 30. 1827*. — [4]) De la Rive, Ann. de Chim. et de Phys. T. XXVII, p. 190. 1825*; T. XXXVII, p. 225. 1828*; Bibl. univers. T. XXXV, p. 92. 1826*; Pogg. Ann. Bd. X, S. 425; Bd. XV, S. 12[illegible]

g gekommen war. — Bei anderen Versuchen, bei welchen de la Rive tindräthe als Elektroden benutzte, und u. A. nachwies, dass ihr in der ıssigkeit befindliches Ende gegen das Ende ausser derselben elektrotorisch wirken könne, wenn beide als Elektroden benutzt würden, ubte er die Erscheinungen aus einer eigenen Coërcitivkraft der Elekden für die Elektricitäten erklären zu können.

Auch Matteucci[1]) hat viele ähnliche Versuche über denselben Geıstand angestellt.

Die eben mitgetheilten Ansichten werden durch die im Folgenden geführten Versuche widerlegt, welche nachweisen, dass die Polarisation dem Auftreten einer neuen, die elektromotorische Kraft der primären ıle vermindernden elektromotorischen Kraft, nicht aber in dem eines ıen Widerstandes, des Uebergangswiderstandes, besteht, der sich freiı auch in einzelnen Fällen neben der Polarisation bilden kann.

Bei der Bildung von Bleisuperoxyd auf der einen Bleielektrode eines ısserzersetzungsapparates ist die Erzeugung der elektromotorischen ıft der Polarisation ohnehin einleuchtend; man kann die Bleielektrode h etwa durch Einsenken in ozonisirten Sauerstoff mit einer Schicht isuperoxyd bedecken und sie einer anderen Bleiplatte in verdünnter wefelsäure gegenüberstellen; sie verhält sich gegen letztere dann ebenwie wenn das Superoxyd auf ihr durch den elektrolytisch ausgeschieen Sauerstoff gebildet wäre. Da das Superoxyd schlechter leitet, als Blei, so erzeugt es zugleich auch einen Uebergangswiderstand.

Bei der Zersetzung von verdünnter Schwefelsäure und alkalischen Salz- 447 ıngen zwischen Platinplatten lässt sich nachweisen, dass das gebildete ali und die abgeschiedene Säure nur zum kleinsten Theil, dagegen taus überwiegend die an den Platten abgeschiedenen Gase, das Sauerf- und Wasserstoffgas die Oberfläche der Platten elektromotorisch verern und sie so gewissermaassen zu Erregerplatten eines Gaselementes hen.

Im Gegensatz hierzu hatte man früher geglaubt, dass hierbei die cheidung von Säure und Alkali an den Elektroden der einzige Grund elektromotorischen Erregung in den Zersetzungszellen wäre, so Volta Becquerel[2]). Man meinte, dass die daselbst auftretenden Gase ig oder nicht zu derselben beitrügen.

Dagegen sprechen indess verschiedene Gründe. Einmal beobachtet ı eine sehr schnell erfolgende bedeutende Abnahme der Stromintensität, n man in den Schliessungskreis einer Säule einen Wasserzersetzungsırat einschaltet, der statt der Salzlösung nur Wasser oder verdünnte wefelsäure zwischen Platinelektroden enthält. Bei Verbindung seiner

---

[1]) Matteucci, Ann. de Chem. et de Phys. T. LXIII, p. 256. 1836*; T. LXVI, 7. 1837*; vergl. auch Faraday, Exp. Res. Ser. VIII, §. 1008 u. flgde. 1834*. — ecquerel, Traité T. III, p. 109. 1835*.

Elektroden mit dem Galvanometer weist dieses wiederum im Zersetzungsapparat einen dem Strom der Säule entgegengesetzt gerichteten Polarisationsstrom nach. — Die Verminderung der Stromintensität der ursprünglichen Säule durch die Polarisation des Zersetzungsapparates ist in diesem Falle viel zu bedeutend, als dass nur die Veränderung der Concentration der Schwefelsäure an den Elektroden während des elektrolytischen Processes eine ihr entsprechende elektromotorische Gegenkraft erzeugen könnte.

Auch kann man bei der Elektrolyse einer Salzlösung oder von verdünnter Säure direct nachweisen, dass selbst nach Entfernen der an den Elektroden veränderten Lösung die elektromotorische Kraft der Polarisation fortbesteht. — So hatte schon Ritter[1]) im Jahre 1805 beobachtet, dass Goldstücke, welche zwischen zwei feuchten Tuchscheiben der Einwirkung eines Stromes ausgesetzt worden waren, abtrocknen konnte, ohne dass sie die Eigenschaft verloren, bei Verbindung ihrer beiden Seiten mit einem Froschpräparat, dasselbe zum Zucken zu bringen. — Auch Marianini[2]) hat eine Ladungssäule aus Kupfer- oder Goldplatten und mit Salzwasser getränkten Tuchscheiben aufgebaut. Wurden in dieser Säule nach dem Hindurchleiten des Stromes die Tuchscheiben entfernt, die Metallplatten mit einem nassen Tuche abgerieben, und in ihrer früheren Lage mit frischen Tuchscheiben geschichtet, so gab die Säule bei ihrer Verbindung mit dem Galvanometer immer noch einen elektrischen Strom an. Gerade dies Verhalten liess Marianini eine besondere Veränderung des elektromotorischen Verhaltens der Metalle selbst beim Hindurchleiten des Stromes vermuthen. — Ferner stellte Golding Bird[3]) in einem mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten Gefäss zwei Platinplatten als Elektroden einander gegenüber. Nach dem Durchleiten des Stromes wurde das Gefäss erst mit kaltem, dann mit warmem Wasser, dann mit Kalilauge, endlich mit Salpetersäure ausgewaschen. Es wurde darauf jedesmal wieder mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt, und seine Elektroden mit einem Galvanometer verbunden. Hierbei ergaben sich immer noch Ausschläge der Nadel des letzteren von respective 80°, 73°, 45°, 4°.

So kann man die Polarisation der Elektroden des Zersetzungsapparates nicht allein auf die Abscheidung von Alkalien und Säuren oder die Aenderung der Concentration der Lösung an den Elektroden zurückführen. Sie ist vielmehr hauptsächlich bedingt durch die vermöge des elektrolytischen Processes an den Elektroden abgeschiedenen Gase, welche elektromotorisch wirken.

In der Säule selbst, z. B. in einem Element Zink-Kupfer in verdünnter Schwefelsäure oder Lösung von schwefelsaurem Kali ist es ebenfalls ganz besonders die bei der Schliessung desselben erfolgende Ablagerung von Wasserstoff auf dem Kupfer, welche eine elektromotorische Kraft er-

---

[1]) Ritter, l. c. und Annali di Chimica di Pavia, T. XXII, p. 77. — [2]) Marianini l. c. — [3]) Golding Bird, Phil. Mag. T. XIII, p. 381. 1838*.

eugt, die der ursprünglichen Kraft der Säule stark entgegenwirkt und ie bald auf ein Minimum reducirt. — Der Sauerstoff wird in diesem peciellen Fall zur Oxydation der Zinkplatte verwendet. (Siehe weiter nten.)

418 Verbindet man zwei Platindräthe mit den Polen einer galvanischen äule, und senkt sie sodann in schwefelsäurehaltiges Wasser oder verdünnte alzsäure, so werden sie, wie wir gesehen, polarisirt. Hebt man die Platindräthe aus dem Wasser heraus, und senkt sie in reines saures Wasser ler frische Salzsäure, so zeigen sie, mit dem Galvanometer verbunden, eselbe Polarität, wie wenn sie in dem elektrolysirten Wasser geblieben iren. Es sind also die Gase, welche die Polarisation bewirken, an der erfläche der Dräthe angehäuft. (Vergl. den vorigen §.)

Hebt man nur den einen oder anderen der polarisirten Dräthe aus m schwefelsauren Wasser, und stellt ihn zugleich mit einem reinen, sch ausgeglühten Platindrath in reines Wasser, so zeigt sich bei der rbindung beider Dräthe mit dem Galvanometer ein Strom, welcher giebt, dass sich der mit Wasserstoff beladene Drath positiv, der mit uerstoff beladene Drath dagegen negativ gegen den reinen Drath verlt. — Es sind demnach beide Elektroden bei ihrer Beladung mit den ktrolytisch ausgeschiedenen Gasen elektromotorisch erregt.

Das Verhalten des durch die Elektrolyse mit Sauerstoff beladenen atindrathes ist ein anderes, als das eines in reinen Sauerstoff getauchn, welcher sich gegen einen gleichzeitig mit ihm in reines Wasser genchten Drath fast indifferent verhält. Dieses Verhalten erklärt sich dars, dass das bei der Elektrolyse abgeschiedene Sauerstoffgas ozonisirt ist ıd dem mit demselben überzogenen Drath daher wesentlich andere genschaften ertheilen kann, wie reiner Sauerstoff[1]).

449 Alle Einwirkungen, welche die an den Elektroden angesammelten ase vertreiben, zerstören auch ihre Polarisation. Man erhält daher bei m eben beschriebenen Versuche keinen Strom, wenn man die Dräthe ch dem Herausheben aus dem Voltameter und vor dem Einsenken in ines Wasser erhitzt, oder den mit Wasserstoff beladenen Drath in Chlorler Bromgas oder einige Zeit in Sauerstoffgas hält, wobei sich durch e katalytische Kraft des Platins der Wasserstoff mit diesen Gasen verndet, oder wenn man den mit Sauerstoff beladenen Drath in Wasseroffgas einsenkt[2]). — Hierbei vermindert sich zugleich das Volumen der ase, in welche die Elektroden eingesenkt sind, ein deutlicher Beweis, ss wirklich an denselben Wasserstoff und Sauerstoff angehäuft waren ıd sich nun mit jenen Gasen verbunden haben[3]).

---

[1]) Man vergleiche die Versuche von Schönbein über die Gassäule §. 72 u. 74. — [2]) Schönbein, Pogg. Ann. Bd. XLVII, S. 101. 1839*. — [3]) Matteucci, Bibl. v. Nouv. Sér. T. XVII, p. 378. 1838*.

Elektroden mit dem Galvanometer weist dieses wie
apparat einen dem Strom der Säule entgegenge
tionsstrom nach. — Die Verminderung der St
lichen Säule durch die Polarisation des Zer
Falle viel zu bedeutend, als dass nur di
der Schwefelsäure an den Elektroden
cesses eine ihr entsprechende ele
könnte.

Auch kann man bei der El
dünnter Säure direct nachweis
Elektroden veränderten Lösu
fortbesteht. — So hatte sch
Goldstücke, welche zwisch
eines Stromes ausgesetzt
die Eigenschaft verlore
präparat, dasselbe zu
Ladungssäule aus F
ten Tuchscheiben
leiten des Stro
nassen Tuch mit dem einen Ende des Leitungsdrathes
scheiben ge . Von dem anderen Pol der Säule S leitet man
vanometer F zu einer auf einem Holzbrett A befindlichen Met
halten H von dem zweiten Ende des Leitungsdrathes des G
schen V Drath L zu der gegenüberstehenden Feder I.
muth $P_{\prime}$ des Voltameters wird leitend mit Klemmschraube M
fels wiederum mit dem zwischen beiden Federn H und I befindlich
ge hebel K verbunden ist. Dieser Hebel dreht sich um die meta
N und trägt unter seinem Elfenbeinknopf O einen verticalen
Q, welcher beim Umlegen des Hebels gegen die Federn H und I
wird. b und c sind Metallstäbchen, welche verhindern, dass
K zu weit nach den Seiten gedreht wird.

Legt man den Hebel K zuerst an H an, so fliesst der Strom
durch das Voltameter, ohne durch das Galvanometer zu ströme
Richtung des Pfeiles von P zu $P_{\prime}$. An Platte P entwickelt sich S
an $P_{\prime}$ Wasserstoff. Legt man nach einiger Zeit den Hebel K
er die Feder I berührt, so ist der ursprüngliche Stromkreis unte
und ein neuer Stromkreis geschlossen, der nur das Voltamet
Galvanometer G enthält. Der Ausschlag der Magnetnadel des
zeigt die Entstehung eines Stromes an, der durch das Voltamete
Platte $P_{\prime}$ zur Platte P, also dem ursprünglichen Strom entgeg
geht, und diesen bei der ersten Schliessung vermindert. Die
strom ist bedingt durch die Ausscheidung des Wasserstoffs und S
an den Platinplatten des Voltameters. Beide Gase polarisiren di
so, dass die Platte P, an der der Sauerstoff erscheint, negativ g
mit Wasserstoff beladene Platte $P_{\prime}$ wird. Es geht daher durch

...iden ein Strom von der (Wasserstoff) Platte P_I zur

...eters G könnte man auch ein befeuchtetes Stück
...rwenden, auf welches man die Enden der
...t, die man zweckmässig aus Platin formt.
... wird dann durch die Entstehung eines
...ter der mit der (Sauerstoff) Platte P

...em Falle auftretende elektromoto-
...bei der Grove'schen Gaskette
...scheinungen der Gaskette fin-
...nissen bei der Polarisation.
...ugten elektromotorischen
...vanischen Stromes erhalten.
...apparates kann man auch zu dem Um-
... dem Schliessungskreis der Säule in den des
gewöhnlichen Pohl'schen Gyrotropen (Fig. 81,
...n; wenn man die drei mit Quecksilber gefüllten Löcher,
...ie drei Spitzen des einen Metallbügels desselben eintauchen
81, d, e, f), respective mit dem einen Pol der Säule, der einen
...le des Voltameters und dem einen Ende des Galvanometerdrathes
...et, sonst aber die Verbindungen gerade wie in Fig. 191 herstellt.

451 ... die Polarisation der Elektroden ziemlich schnell mit der Zeit
...rer Loslösung von der primären Säule abnimmt, so ist es, nament-
... messenden Versuchen, wünschenswerth, die Verbindung derselben
... dem Polarisationsstrom auszusetzenden Apparaten und dem Gal-
...ter möglichst schnell nach der Trennung von der Säule vorzu-
...n.

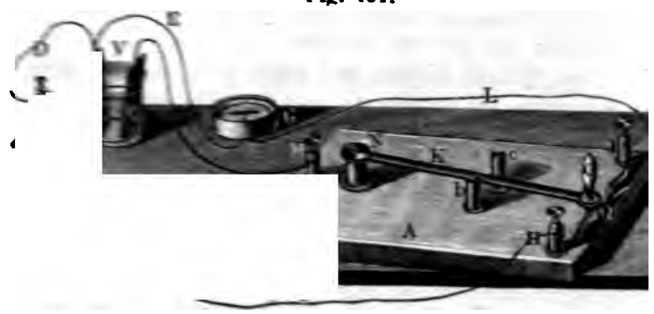
...ierzu dient sehr vortrefflich die selbstthätige Wippe von Siemens.
...wischen den Polen a und b (Fig. 192 a. f. S.) eines Elektromagnetes be-
...ich um eine verticale Axe der eiserne Anker G. Fest mit diesem
...den ist der metallene Hebel d. — Dieser Hebel trägt bei e und f
Metallaufsätze, welche zu beiden Seiten mit Achatknöpfchen ver-
...sind. Der Metallaufsatz e liegt in einem um die Axe g drehbaren
... Rahmen h von Metall, der zu beiden Seiten von e verticale
...platten trägt, gegen die die Achatknöpfe an e gegenschlagen kön-
... Zwei metallene Schrauben i und k begrenzen die Bewegungen des
...ns h. Durch die an dem Arm d_I ziehende Spiralfeder m wird
...m dd stets nach der Seite der Schraube i hingezogen. — Die
...be i ist mit dem einen Pol einer Säule durch den Drath P in Ver-
...g. Von der Axe von G aus geht ferner ein Drath um die Pole a und b
...ktromagnetes in vielfachen Windungen herum, und führt sodann
...agnete zu dem anderen Pol der Säule durch den Drath Z. Lieg...
...men h wie in der Figur an Schraube i an, so fliesst der galvanisch...

450 Um die bei der Elektrolyse verschiedener Stoffe, z. B. de[illegible] auftretende Polarisation der Elektroden bequemer nachweisen [illegible] bedient man sich zweckmässig der folgenden Vorrichtung:

Man verbindet die eine Platinplatte P des Voltameters V (Fig. [illegible] einen Drath D mit dem einen (positiven) Pol der Säule S, un[illegible]



Fig. 191.



durch den Drath E mit dem einen Ende des Leitungsdrathes [illegible] vanometers G. Von dem anderen Pol der Säule S leitet man [illegible] [illegible] F zu einer auf einem Holzbrett A befindlichen Met[illegible] und ebenso von dem zweiten Ende des Leitungsdrathes des G[illegible] [illegible] Drath L zu der gegenüberstehenden Feder I. D[illegible] [illegible] des Voltameters wird leitend mit Klemmschraube M v[illegible] [illegible] zwischen beiden Federn H und I befindlich[illegible] [illegible] K [illegible]. Dieser Hebel dreht sich um die meta[illegible] [illegible] einen vertical[illegible] [illegible] die Federn H und I [illegible] Metallstäbchen, welche verhindern, dass [illegible] K [illegible].

Legt man den Hebel K [illegible] H an, so fliesst der Strom [illegible] das Galvanometer zu strömen [illegible] An Platte P entwickelt sich S[illegible] [illegible] Wasserstoff. Legt man nach einiger Zeit den Hebel K [illegible] [illegible] Stromkreis unter [illegible] das Voltameter [illegible] Magnetnadel des [illegible] [illegible] das Voltameter [illegible] Strom entgegen [illegible] vermindert. Dieser [illegible] [illegible] Wasserstoffs und Sau[illegible] [illegible] Gase polarisiren die [illegible] [illegible] erscheint, negativ geg[illegible] [illegible] Es geht daher durch die [illegible] mit Wasserstoff [illegible]

sigkeit zwischen beiden ein Strom von der (Wasserstoff) Platte P_1 zur (Sauerstoff) Platte P.

Statt des Galvanometers G könnte man auch ein befeuchtetes Stück Jodkaliumkleisterpapier verwenden, auf welches man die Enden der Leitungsdräthe E und L setzt, die man zweckmässig aus Platin formt. Die Polarisation der Elektroden wird dann durch die Entstehung eines blauen Fleckes von Jodstärke unter der mit der (Sauerstoff) Platte P verbundenen Spitze angezeigt.

Die durch die Polarisation in diesem Falle auftretende elektromotorische Kraft ist ganz entsprechend der bei der Grove'schen Gaskette erhaltenen Elektricitätserregung, und die Erscheinungen der Gaskette finden ihre Analogieen in entsprechenden Verhältnissen bei der Polarisation. So kann man mittelst der durch letztere erzeugten elektromotorischen Kraft alle bekannten Wirkungen des galvanischen Stromes erhalten.

Statt des eben beschriebenen Apparates kann man auch zu dem Umschalten des Voltameters aus dem Schliessungskreis der Säule in den des Galvanometers einen gewöhnlichen Pohl'schen Gyrotropen (Fig. 81, S. 118) verwenden; wenn man die drei mit Quecksilber gefüllten Löcher, in welche die drei Spitzen des einen Metallbügels desselben eintauchen (in Fig. 81, d, e, f), respective mit dem einen Pol der Säule, der einen Elektrode des Voltameters und dem einen Ende des Galvanometerdrathes verbindet, sonst aber die Verbindungen gerade wie in Fig. 191 herstellt.

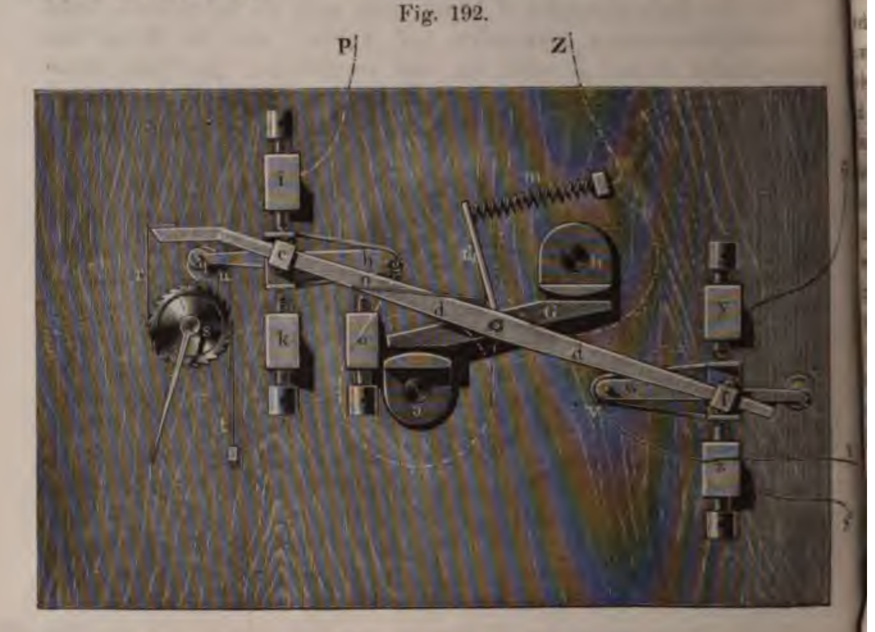
451 Da die Polarisation der Elektroden ziemlich schnell mit der Zeit nach ihrer Loslösung von der primären Säule abnimmt, so ist es, namentlich bei messenden Versuchen, wünschenswerth, die Verbindung derselben mit den dem Polarisationsstrom auszusetzenden Apparaten und dem Galvanometer möglichst schnell nach der Trennung von der Säule vorzunehmen.

Hierzu dient sehr vortrefflich die selbstthätige Wippe von Siemens.

Zwischen den Polen a und b (Fig. 192 a. f. S.) eines Elektromagnetes bewegt sich um eine verticale Axe der eiserne Anker G. Fest mit diesem verbunden ist der metallene Hebel d. — Dieser Hebel trägt bei e und f kleine Metallaufsätze, welche zu beiden Seiten mit Achatknöpfchen versehen sind. Der Metallaufsatz e liegt in einem um die Axe g drehbaren leichten Rahmen h von Metall, der zu beiden Seiten von e verticale Metallplatten trägt, gegen die die Achatknöpfe an e gegenschlagen können. Zwei metallene Schrauben i und k begrenzen die Bewegungen des Rahmens h. Durch die an dem Arm d_1 ziehende Spiralfeder m wird der Arm dd stets nach der Seite der Schraube i hingezogen. — Die Schraube i ist mit dem einen Pol einer Säule durch den Drath P in Verbindung. Von der Axe von G aus geht ferner ein Drath um die Pole a und b des Elektromagnetes in vielfachen Windungen herum, und führt sodann vom Magnete zu dem anderen Pol der Säule durch den Drath Z. Liegt der Rahmen h wie in der Figur an Schraube i an, so fliesst der galvanische

Strom durch Drath P, Schraube i, Rahmen h, um den Elektromagnet zu Drath Z. Der Magnet wird magnetisch, der Anker c wird von den Po-

Fig. 192.



len a und b angezogen, der mit ihm verbundene Hebel d dreht sich mit seinem Ende e gegen Schraube k hin und bewegt Rahmen h von Schraube i fort. Dadurch wird der Strom an der Contactstelle von i und h unterbrochen, der Magnet verliert seinen Magnetismus, und Feder m zieht den Hebel d wieder nach i hin u. s. f. Eine kleine Feder n, welche gegen die Schraube o gegenfedert, beschleunigt diesen Rückgang. — Um die Bewegung des Rahmens h noch sicherer zu machen, trägt er eine kleine Metallfeder, an welcher bei q ein Stahlknopf angebracht ist. Dieser Knopf schleift auf einem dachförmigen geschliffenen, polirten Stück Achat u, dessen beide Seiten gegen die Schrauben i und k abfallen, so dass bei dem Hin- und Hergang des Rahmens der Knopf q nach beiden Seiten hinabgleitet. An dem Hebel d ist noch ein Haken r angebracht, welcher in das Steigrad s eingreift. Die Umdrehungen dieses Rades, welche an einem auf demselben befestigten und über einem (in der Figur nicht gezeichneten) Zifferblatt laufenden Zeiger abgelesen werden, geben die Oscillationsgeschwindigkeit des Hebels d an. t ist ein Sperrhaken, welcher den Rückgang des Rades s verhindert.

Dieser Theil des Apparates dient zur Hervorbringung der regelmässigen Bewegung des Hebels d. Um nun die Umschaltungen der Leitung herzustellen, bewegt sich der Metallaufsatz f des Hebels d zwischen den

Leisten des um die Axe v sich drehenden Rahmens w, der dem Rahmen h ganz gleich ist und wie jener durch eine auf dem Achatdach x laufende Feder mit Stahlknopf in seinen Bewegungen geleitet wird. Der Rahmen w schlägt bei den Oscillationen des Hebels d gegen die Schrauben y und z, welche so eingestellt sein müssen, dass die Ausweichungen des Rahmens w denen des Rahmens h entsprechen. — Wird nun w durch den Drath V mit der einen Elektrode des Voltameters, Schraube z durch Drath S mit dem einen Pol der Säule, y durch den Drath G mit dem einen Ende des Galvanometerdrathes, und das andere Ende dieses Drathes, so wie der andere Pol der Säule mit der anderen Elektrode des Voltameters verbunden, so ist das Voltameter bei dem Hin- und Hergang des Hebels d abwechselnd mit der Säule und dem Galvanometer zu einem Schliessungskreise vereint; es wird also abwechselnd in schneller Folge polarisirt, und der Polarisationsstrom durch das Galvanometer gemessen. — Man kann leicht mittelst dieses Apparates dem Hebel d eine Geschwindigkeit von 60 Oscillationen in der Secunde ertheilen, so dass eben so oft die Umschaltung geschieht. Der Ausschlag der Nadel des Galvanometers nimmt hierbei bald einen constanten Werth an.

452 Will man durch eine mechanische Vorrichtung die Elektroden mehrerer Voltameter zugleich laden und entladen, so kann man sich dazu am besten der folgenden, von Poggendorff[1]) angegebenen Wippe bedienen:

Auf einem etwa 1 Zoll dicken, 4 Zoll breiten und 6 Zoll langen Brett A (Fig. 193 u. 194 a. f. S.) sind 8 Paare von Löchern oh eingebohrt, welche mit Quecksilber gefüllt werden. Die Löcher $h_1 h^1 \ldots o_1 o^1 \ldots$ sind paarweise durch Metalldräthe verbunden, deren Enden in sie hineinragen. Ein Brettchen ss_1 liegt vermittelst zweier Spitzen s und s_1 auf den entsprechenden Vertiefungen n und n_1 des Brettes A auf, und kann auf diesen Spitzen hin- und herbewegt werden. Das Brettchen ss_1, die eigentliche Wippe, trägt auf beiden Seiten Haken von Kupferdrath. Die Haken dfg, auf der den Löchern $o_1 h_1 \ldots o_4 h_4$ zugekehrten Seite, sind so gebogen, dass sie die Löcher $h_1 o_2$, $h_2 o_3 \ldots$ je zweier benachbarter Löcherpaare mit einander verbinden. Die Haken cO und iH sind so gebogen, dass sie in das erste Loch o_1 des ersten und in das letzte Loch h_4 des letzten Löcherpaares tauchen. Auf der anderen Seite der Wippe liegen parallel zwei von einander isolirte Dräthe P und Z, an welche gleichfalls Drathhaken gelöthet sind. Wird die Wippe so gelegt, dass diese zweite Seite gegen das Brett A geneigt ist, so tauchen die Haken a an dem Drath P in die Löcher $o^1 o^2 o^3 o^4$, die Haken b an dem Drath Z in die Löcher $h^1 h^2 h^3 h^4$.

Verbindet man jetzt mit den Löchern $o_1 h_1 \ldots o_4 h_4$ die Platinplatten O_1 und H_1, O_2 und H_2, O_3 und H_3, O_4 und H_4 von vier Wasserzer-

---

[1]) Poggendorff, Pogg. Ann. Bd. LXI, S. 586. 1844*.

setzungsapparaten, verbindet man ferner mit den Dräthen P und Z
positiven und negativen Pol einer Säule, und legt die Wippe nach

Fig. 193.

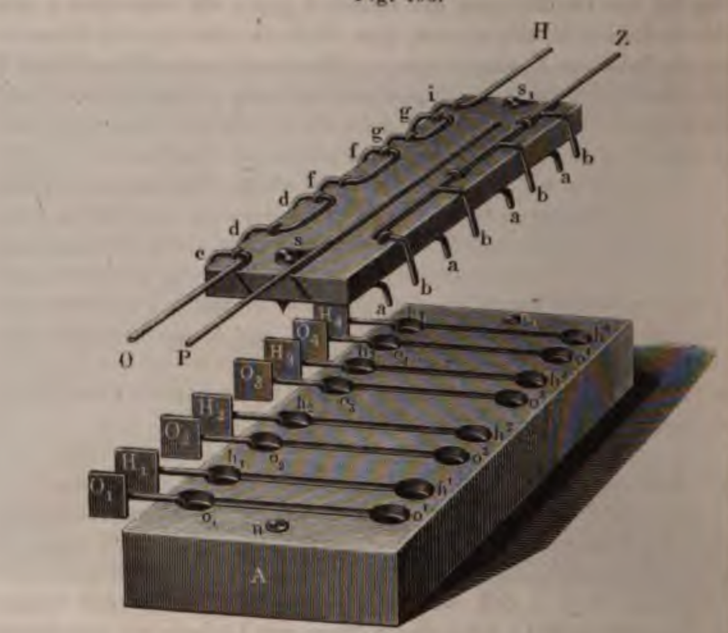
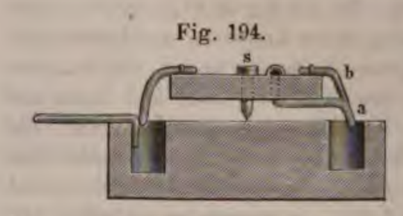


Fig. 194.



Seite der Löcher $o^1 h^1 \ldots o^4 h^4$
sind die Platinplatten O_1 O_2
durch den Drath P, die Haken
die Löcher $o^1 \ldots o^4$ mit dem
ven Pol, die Platten H_1 H_2
durch den Drath Z, die Haken
die Löcher $h^1 \ldots h^4$ mit dem
tiven Pol verbunden. — Die Zersetzungsapparate sind in dieser Weise
einander in den Kreis der Säule eingeschlossen; an den Platin
O entwickelt sich Sauerstoff, an den Platten H Wasserstoff. — Leg
nun die Wippe um, so sind durch die Haken dfg die Platten H_1 u
H_2 und O_3, H_3 und O_4 verbunden, während die Dräthe cO und i
den Platten O_1 und H_4 in Verbindung sind. Schaltet man also zw
den Dräthen H und O ein Galvanometer ein, so geht durch dies
Strom positiver Elektricität vom Drath O zum Drath H, indem je
Wasserzersetzungsapparate mit ihren mit Gasen beladenen Platte
ter einander in den neuen Stromkreis eingeschlossen sind. —
kann leicht mit der Hand die Wippe 200 bis 300 mal in der Minut
und herbewegen, und auf diese Weise ebenso oft die Polarisation d

tinplatten erneuern und den Polarisationsstrom durch einen beliebigen, mit den Dräthen H und O verbundenen Apparat leiten.

Ebenso wie durch diese Wippe vier Wasserzersetzungsapparate, kann man leicht durch Vergrösserung derselben beliebig viele Apparate mit einander verbinden.

Um das Quecksilber in der Wippe zu vermeiden, hat J. Müller[1]) einen ähnlichen Apparat construirt, in welchem an Stelle der Löcher oh Metallfedern treten, die gegen eine die Wippe ersetzende Holzwalze (Fig. 195)

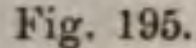
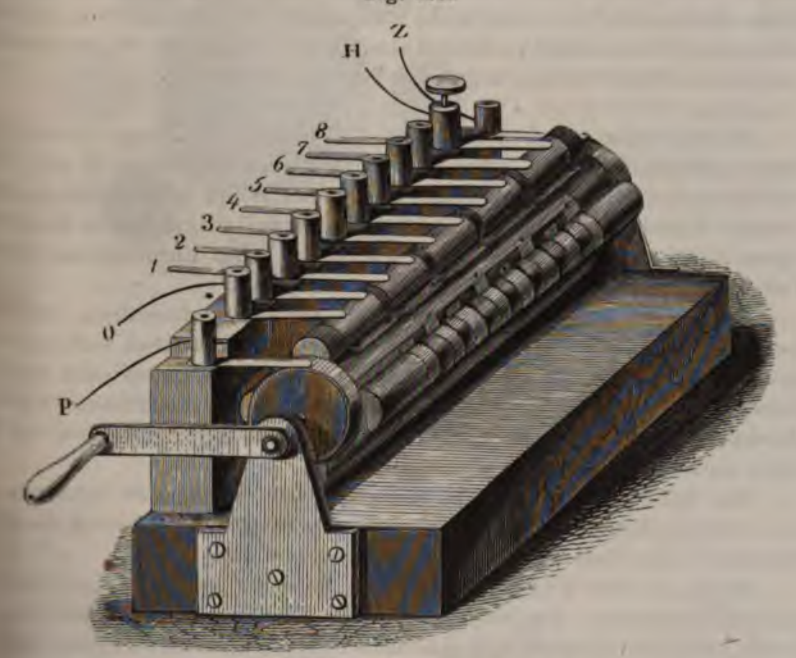


Fig. 195.



schleifen, welche vier mit Kupferstreifen ausgelegte halbkreisförmige Leisten trägt.

Die Leisten rechts und links in der Zeichnung sind mit Kupferstreifen versehen, so dass, wenn die gegen die Walzen schleifenden Federn gegen diese Leisten drücken, der positive Pol P einer Kette, z. B. eines Grove'schen Platinzinkelementes vermittelst des Drathes p mit den einen Platten von vier Voltametern 1.3.5.7, der negative Pol Z mit den anderen Platten 2.4.6.8 derselben Voltameter verbunden, die vier Voltameter also neben einander in den Kreis der Säule eingefügt sind. Verbindet man aber die Dräthe O und H mit einem Galvanometer, und dreht die Walze um 90°, so dass die Federn gegen die oben oder unten

[1]) J. Müller, Fortschritte S. 356. 1849*.

an der Walze befindlichen Leisten schleifen (wie in der Zeichnung), so ist durch die Kupferbelegungen der letzteren die Verbindung so hergestellt, dass der in den Voltametern erzeugte Polarisationsstrom alle Voltameter hinter einander und dann das Galvanometer durchfliesst. Durch schnelles Drehen der Walze kann man also, wie bei der Poggendorff'schen Wippe, in schneller Aufeinanderfolge die Voltameter durch die Säule polarisiren und ihren Polarisationsstrom durch das Galvanometer leiten.

Dieser Apparat ist sehr bequem für qualitative Versuche. Für Messungen bietet indess die Verbindung durch Quecksilber allein eine ganz sichere Schliessung dar, wenn nicht etwa in dem Schliessungskreise sonst sehr grosse Widerstände vorhanden sind, gegen welche die Widerstände der veränderlichen Verbindungen der Wippe verschwinden.

453 Schaltet man zwischen die Dräthe *P* und *Z* der Poggendorff'schen [1]) Wippe ein Grove'sches Element; zwischen die Dräthe *H* und *O* ein Voltameter, so erhält man beim Umlegen der Wippe in letzterem eine lebhafte Wasserzersetzung, welche bei einmaligem Umlegen um so länger dauert, je länger der primäre Strom des Grove'schen Elementes auf die Voltameter gewirkt hat.

Auch einen Funken kann man durch den Polarisationsstrom erhalten, wenn man die Dräthe *H* und *O* mit zwei anderen Dräthen verbindet, welche in ein Gefäss voll Quecksilber tauchen, und unmittelbar nach dem Umschlagen der Wippe dieselbe wieder umlegt, dass die Dräthe aus dem Quecksilber herausgehoben werden. Dieser Versuch gelingt schon mit einem einzelnen polarisirten Voltameter [2]).

Man kann auch den Polarisationsstrom eines Voltameters benutzen, um die Platinplatten eines zweiten Voltameters zu polarisiren, durch diese Polarisation die Platten eines dritten Voltameters u. s. f.

Hierzu ist von Poggendorff [3]) ein hübscher Apparat (Fig. 196) angegeben worden. Um eine Scheibe von Buchsbaumholz stehen im Kreise herum ein Element oder eine Säule S, 6 Voltameter 2 bis 7, und ein Galvanometer *G*. Die Platten der Säule sowie die Elektroden der Voltameter und Leitungsdräthe des Galvanometers sind mit Messingstiften $1\ 1_2$, $2\ 2_2$ u. s. f. verbunden, welche in das Brett eingelassen und mit demselben eben abgedreht sind. Die Stifte 1_2 und 2, 2_2 und 3 u. s. f. sind durch Dräthe (unterhalb des Brettes) mit einander verbunden. Um die Axe *o* des Brettes läuft ein metallener Sector, welcher bei *a* und *b* zwei Messingknöpfe trägt, die auf zwei der Stifte, z. B. in der gezeichneten Lage auf 1 und 2_2 aufliegen und sie metallisch verbinden. So ist jetzt die Zinkplatte *Z* der Säule mit der Platte *H* des Voltameters 2, die Kupferplatte *K* mit der Platte *O* des Voltameters verbunden, und dieses wird polarisirt. Schiebt man den Sector weiter, dass der Knopf *a* auf den

---

[1]) Poggendorff, Pogg. Ann. Bd. LX, S. 568. 1843*. — [2]) Ebendas. Bd. LX, S. 576. 1843*. — [3]) Ebendas. Bd. LXI, S. 408. 1844*.

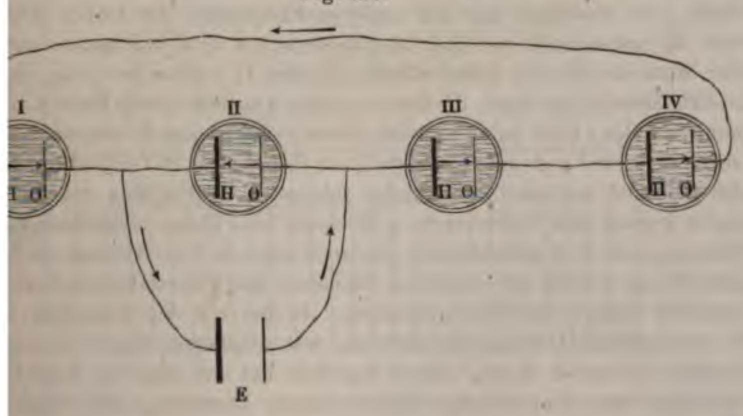
, Knopf b auf Stift 3_2 zu liegen kommt, so ladet sich durch den
ationsstrom des ersten Voltameters das zweite u. s. f., bis zuletzt das Voltameter 7 mit dem Galvanometer verbunden wird, welches dann einen Ausschlag angiebt.

Fig. 196.



454 Während man mit Hülfe der Wippe nur einen unterbrochenen Strom von den hintereinander verbundenen polarisirten Voltametern erhält, hat Thomsen[1]) in seiner Polarisationsbatterie vermittelst einer Abänderung des Stromwenders einen constanten Polarisations-
erhalten, indem er eine Anzahl Voltameter hintereinander in einen
ssungskreis einfügt und, während derselbe geschlossen bleibt, nach
ler durch die aufeinander folgenden Voltameter (Fig. 197) den Strom

Fig. 197.



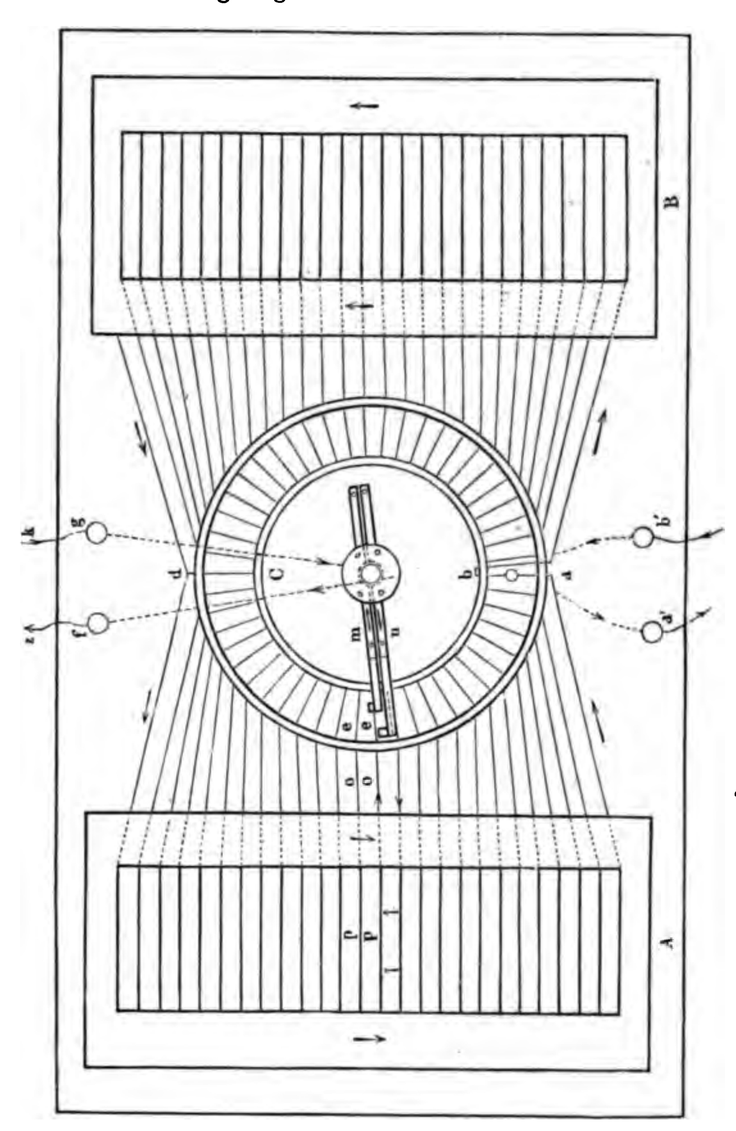
onstanten Elementes E leitet; also z. B. zuerst durch das Voltameter
n durch das Voltameter II. u. ff. Fliesst der Strom dieses Elementes

J. Thomsen, die Polarisationsbatterie, Hamburg 1865* aus der Zeitschr. f. u. Chemie III, Kopenhagen 1864. Pogg. Ann. Bd. CXXIV, S. 498; Bd. CXXV, 1865*. Carl, Rep. Bd. I, S. 171.

wie in der Figur, so wird er in dem gerade in seinem Schliessungskreis befindlichen Voltameter (II.) auf den Platten H und O die betreffenden Gase Wasserstoff und Sauerstoff abscheiden und dem Strom in dem Schliessungskreise der hintereinander verbundenen Voltameter entgegenlaufen, sich aber in dem übrigen Schliessungskreise der Voltameter I., III., IV. u. s. f. zu dem durch die Polarisation erzeugten Strome addiren. Um nun schnell nacheinander die Verbindung des Elementes E mit den Voltametern herzustellen und zugleich eine möglichst geringe Platinfläche in den Voltametern zu verwenden, ersetzt Thomsen die letzteren durch Holzkästen, welche durch parallele, schwarz platinirte Platinplatten (von $^1/_{20}$mm Dicke, 40mm Breite, 80mm Höhe) in einzelne Abtheilungen von 5mm Breite abgetheilt sind.

Diese Kästen werden aus einzelnen ⊔förmigen, zwischen die Platinplatten gelegten und mit ihnen vermittelst zweier starker Endbretter durch starke Bolzen zusammengepressten und mit Wachs getränkten Holzstücken gebildet. Thomsen verwendet zwei solche Kästen A und B (Fig. 198) mit je 26 Platinblechen, also mit zusammen $2 \times 25 = 50$ einzelnen Abtheilungen. Die Kästen werden mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt. Von sämmtlichen Platinplatten führen Dräthe o zu einer Reihe einzelner, um eine Axe C im Kreise herum auf einem Brett radial angeordneter und von einander isolirter Metallstifte e von 15mm Länge und $1^1/_2$ bis 2mm Dicke; nur die Anfangs- und Endplatte A_1 und B_1 der beiden Kästen sind beide mit demselben Stift d verbunden. Der gegenüberliegende Stift ab ist in zwei parallele, von einander isolirte Hälften getheilt, die einerseits mit den anderen Endplatten der beiden Kästen A und B, andererseits mit den Klemmschrauben $a_1 b_1$ verbunden sind. In der Mitte des Kreises befindet sich eine Axe C, welche zwei von einander isolirte Metallringe trägt, die durch auf der Axe schleifende Federn mit den mit den Polen zk der polarisirenden Kette verbundenen Klemmschrauben fg verbunden sind und mit zwei metallenen Hebeln mn in Verbindung stehen, die jedesmal auf zwei aufeinander folgenden Drathstiften ruhen. Wird durch irgend eine Vorrichtung, z. B. durch eine kleine elektromagnetische Maschine, die Axe gleichförmig je einmal etwa in 2 bis 3 Secunden herumgedreht, so werden die einzelnen Elemente der Polarisationsbatterie nach einander immer von Neuem geladen. In der mit den Klemmen a_1 und b_1 verbundenen Leitung circulirt ein fast constanter Strom von grosser elektromotorischer Kraft. Durch Versuche hat sich ergeben, dass bei Anwendung eines Grove'schen Elementes zur Erzeugung der Polarisation die elektromotorische Kraft jedes Paares der polarisirten Platinplatten etwa $p = 1{,}4\ D$ (D die elektromotorische Kraft eines Daniell'schen Elementes) ist, so dass statt der elektromotorischen Kraft des Grove'schen Elementes, $G = 1{,}8\ D$, jetzt eine $50 \cdot \frac{1{,}4}{1{,}8} = 39$ mal so grosse elektromotorische Kraft wirksam ist (s. w. u.).

Es ist indess selbstverständlich, dass bei diesem Vorgang, etwa bei hem Zinkconsum nur eine Umsetzung des langdauernden Stromes Elementes mit geringer elektromotorischer Kraft in einen kurz-



ırnden Strom mit grosser elektromotorischer Kraft, nicht aber ein inn an Arbeit erzielt wird, da in allen Fällen die gesammte Arbeits-ung der Ströme nur der Arbeit entsprechen kann, welche durch Auf-ng des Zinks in der primären Kette producirt wird.

455 Die Polarisation der Elektroden bedingt in vielen Fällen ganz ähnliche Erscheinungen wie der in anderen Versuchen sich bildende Uebergangswiderstand. So bemerkte Ohm[1]), dass sich Kupfer- und Messingelektroden in concentrirter Schwefelsäure beim Hindurchleiten des Stromes in vieler Beziehung analog verhalten mit Platinelektroden in derselben Flüssigkeit. Die Intensität des Stromes wird in beiden Fällen nach der Verbindung der Elektroden mit einer Säule schnell vermindert. — Ersetzt man in dem einen oder in dem anderen Falle die negative Elektrode durch eine frische Platinplatte, so bleibt die Intensität des Stromes, wie vorher, bedeutend geschwächt. Ersetzt man aber die positive Elektrode in gleicher Weise, so stellt sich in beiden Fällen nahezu die frühere Stromintensität wieder her. Auch die elektroskopischen Versuche über das Verhalten der negativ unipolaren Leiter würden sich in beiden Fällen zum Theil in gleicher Weise anstellen lassen. — Und doch sind die Ursachen der Erscheinungen in beiden Fällen sehr verschieden. Im ersten Falle (bei Anwendung von Kupferelektroden) lässt sich die Anwesenheit eines schlecht leitenden Ueberzuges auf der positiven Elektrode, welcher den Durchgang der Elektricität hemmt, deutlich nachweisen (§. 440). Im anderen Falle (bei Platinelektroden) kann dies nicht geschehen. Bei Verbindung der einen oder anderen Elektrode und einer frischen Platinplatte mit dem Galvanometer ergiebt aber der Ausschlag der Nadel eine starke Polarisation der positiven Elektrode, welche die Intensität des Stromes der Säule stark schwächt, dagegen nur eine sehr schwache Polarisation der negativen Elektrode (weil hier der polarisirende Wasserstoff zur Reduction von Schwefel aus der Schwefelsäure verwendet wird).

In ganz ähnlicher Weise, wie hier in Folge der Polarisation die concentrirte Schwefelsäure zwischen Platinelektroden sich wie ein negativ unipolarer Leiter verhält, würde Kalilauge sich wie ein positiv unipolarer verhalten (da in dieser nur der elektrolytisch abgeschiedene Wasserstoff polarisirend wirkt, der Sauerstoff aber nicht, indem er nicht im ozonisirten Zustande auftritt). Verdünnte Schwefelsäure und Salzlösungen, die sich an beiden Elektroden polarisiren, würden beide Erscheinungen zugleich zeigen.

456 Wird nun der Strom einer Säule durch Einschaltung eines Zersetzungsapparates allmählich stärker geschwächt, als es der Widerstand der Flüssigkeit in demselben für sich bewirken würde, so kann diese bedeutendere Stromesschwächung auf drei Arten erzeugt sein:

1) durch die Bildung der elektromotorischen Kraft der Polarisation;

2) durch die Bildung des Uebergangswiderstandes;

3) durch beide Ursachen zugleich.

---

[1]) Ohm, Schweigg. Journ. Bd. LIX, S. 418 u. Bd LX, S. 32. 1830*.

lie elektromotorische Kraft einer Säule . . . . . . $= E$

ər Widerstand . . . . $= R$

rstand ihres sonstigen Schliessungskreises mit Einschluss ingeschalteten Zersetzungsapparates . . . . $= r$

an den Elektroden auftretende elektromotorische Kraft larisation . . . . $= p$

laselbst möglicher Weise sich bildende Uebergangswider- . . . . $= w$

ität des Stromes in der Schliessung nach der Schwächung en durch die Wirkung der Polarisation oder des Uebeṙiderstandes . . . . $= I$,

enn nur die Polarisation p die ursprüngliche elektromotorische mindert:

$$I_p = \frac{E - p}{R + r}; \quad \text{I.}$$

ein Uebergangswiderstand w auftritt:

$$I_w = \frac{E}{R + r + w}; \quad \text{II.}$$

ˈenn beide Einflüsse sich herstellen:

$$I = \frac{E - p}{R + r + w} \quad \text{III.}$$

chen diesen drei Möglichkeiten ist nun in jedem Falle zu ent-

ˑüheren Zeiten war man geneigt, in allen Fällen die Existenz eutenden Uebergangswiderstandes anzunehmen und zwar nicht sich wirklich schlechter leitende Substanzen auf den Elektroen, wie Bleisuperoxyd auf Bleielektroden u. s. f., sondern auch, leicht lösliche Substanzen und Gase an den Elektroden sich n, wie z. B. bei der Elektrolyse von verdünnten Salzlösungen, ünnter Schwefelsäure, Salzsäure u. s. f. zwischen Platinelektroden. entlich Fechner und Poggendorff haben die quantitativen ieses vermutheten Uebergangswiderstandes studirt. 457

etreff der Versuche von Fechner[1]) haben wir die Art der Beobchon §. 92 mitgetheilt. In Nro. 3 daselbst ist erwähnt worden, ner in den Schliessungskreis eines aus einer Zink- und Kupfertehenden und mit Wasser (mit ein wenig Säure) geladenen Eleˑäthe von verschiedener Länge l einfügte und die Erregerplatˈschiedenen Entfernungen d von einander aufstellte. — Er musste

hner, Maassbestimmungen, S. 34 u. flgde. 1831*.

stets zu den in dem Schliessungskreis vorhandenen Widerständen einen neuen Widerstand w hinzufügen, um die beobachteten Stromintensitäten mit der Formel des Ohm'schen Gesetzes in Uebereinstimmung bringen zu können.

Nach Einsetzung der Werthe d und l in die Werthe R und r der Formel II des vorigen Paragraphen berechnete Fechner die Werthe $\frac{d}{E}$, $\frac{l}{E}$. Aus diesen ergab sich der Werth E, der in den gleichfalls berechneten Werth $\frac{w}{E}$ eingeführt wurde, woraus wiederum w bestimmt werden konnte. Er fand so:

1) Der Uebergangswiderstand w ist bei geringen Widerständen im Schliessungskreise constant, nimmt aber ab, wenn diese Widerstände bedeutend vermehrt werden, sei es durch Einschaltung von grösseren Drathlängen, sei es durch weitere Entfernung der Erregerplatten der Säule von einander.

2) Mit wachsender Oberfläche der Erregerplatten nimmt der Werth w in gleichem Verhältniss ab.

3) Mit Concentration der erregenden Flüssigkeit, also mit ihrer besseren specifischen Leistungsfähigkeit nimmt der Uebergangswiderstand ab.

Fechner schaltete ferner in den Schliessungskreis eines Elementes ein Gefäss von gleicher Gestalt und Grösse wie das Element ein, welches mit derselben Flüssigkeit, wie letzteres, gefüllt war und zwei den Erregerplatten des Elementes an Grösse gleiche Zink- oder Kupferplatten als Elektroden enthielt.

Fechner sagt dann, die Schliessung sei „mit Zwischenbogen von Kupfer oder Zink" bewerkstelligt worden. — Nach einer der oben angegebenen ähnlichen Methode wurde hierbei gefunden:

4) Für die ersten Zeiten der Schliessung ist der Widerstand der Zwischenbögen aus Kupfer und aus Zink gleich, bei längerer Schliessung schwächen aber Kupferbögen den Strom stärker als Zinkbögen.

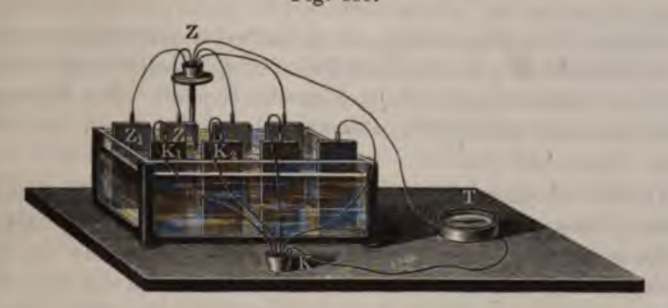
5) Der Uebergangswiderstand in einem Element (Kupfer-Zink) mit einer Flüssigkeit (verdünnte Säure oder Salzlösung) soll daher gleichfalls am Anfang der Schliessung an der positiven (Zink-) und negativen (Kupfer-) Platte gleich sein, aber während der Dauer der Schliessung schneller für letztere wachsen.

6) Wird eine kleine Zinkplatte einer grossen Kupferplatte, oder umgekehrt eine grosse Zinkplatte einer kleinen Kupferplatte in einem Element gegenüber gestellt, so ist anfänglich die Intensität des Stromes bei gleichem Schliessungskreise dieselbe. — Wegen des Ueberwiegens des Uebergangswiderstandes des Kupfers nimmt aber bei der zweiten Combination die Stromintensität viel schneller ab, als bei der ersteren, in wel-

ier wegen der grösseren Oberfläche der Kupferplatte auch der Ueberangswiderstand an derselben verhältnissmässig geringer ist. (Nach 2.)

Es wurde ferner eine Anzahl Zink- und Kupferplatten, wie in ig. 199 zu einem Elemente verbunden, und eine Zink- oder Kupferatte nach der anderen herausgenommen. — Durch Beobachtung der

Fig. 199.



tromintensität bei Einschaltung verschiedener Drathlängen konnte man en jedesmaligen Uebergangswiderstand w berechnen. — Ist die Anzahl er Zinkplatten $= Z$ (z. B. 5 oder 1), die der Kupferplatten $= K$ (ebeno 1 oder 5), so entsprach der Uebergangswiderstand w der Summe:

$$w = \frac{w_z}{Z} + \frac{w_K}{K},$$

o w_z und w_K Constante sind.

Da nun stets der Uebergangswiderstand an den Platten ihrer Oberäche, also in diesem Fall der Zahl Z oder K der einzelnen zu einer erbundenen Platten umgekehrt proportional ist, so folgt hieraus:

7) Der Uebergangswiderstand an den beiden Erregerplatten eines lementes ist gleich der Summe der Uebergangswiderstände an jeder erselben.

8) Bei längerer Schliessung wächst der Uebergangswiderstand erst hnell, dann immer langsamer, so dass er zuletzt zu einem Maximum ommt. Hierdurch vermindert sich die Stromintensität entsprechend auf n Minimum.

9) Ist der Uebergangswiderstand im Verlaufe der Schliessung auf nen bestimmten Werth gewachsen, so kann derselbe durch Zusatz von eier Säure zur erregenden Flüssigkeit vermindert werden.

10) Mit dem Wachsen des Uebergangswiderstandes w nimmt in den eisten Fällen die elektromotorische Kraft E ab.

So ergab sich unter Anderem bei einem mit Wasser geladenen Zinkupferelement:

Dauer der Schliessung	E	w
0 Min.	88,5	16,72
45	45,7	—
90	44,4	47,1
360	36,4	65,6
2000	28,7	71,4.

Fechner bemerkte hierbei oft sprungweise Aenderungen der elektromotorischen Kraft. In einzelnen Fällen stieg dieselbe auch nach einiger Zeit der Schliessung (vergl. im folgenden Capitel). Der Uebergangswiderstand nimmt indess stets continuirlich mit der Dauer der Schliessung zu.

11) Wird die Länge des Schliessungsbogens während der Dauer der Schliessung über gewisse Grenzen hinaus geändert, so ändert sich auch der Uebergangswiderstand. Dasselbe kann die Aenderung der Grösse der erregenden Oberfläche bewirken, welche zugleich Sprünge in der Grösse der elektromotorischen Kraft hervorrufen kann (durch Eintreten neuer, am Anfang anders elektromotorisch wirkender Theile der Oberflächen der Elektroden, vergl. das folgende Capitel).

458 Es ist ersichtlich, dass sich alle diese Resultate ebenso gut erklären liessen, wenn man statt des Uebergangswiderstandes, der zu dem Nenner der die Intensität des Stromes in der Schliessung der Säule bezeichnenden Ohm'schen Formel sich addirt, die elektromotorische Kraft der Polarisation substituirt, welche sich von dem Zähler subtrahirt, und so die Beobachtungswerthe statt nach der Formel II (§. 445):

$$I = \frac{E}{R + r + w} \quad \ldots\ldots\ldots \quad \text{II)}$$

nach der Formel I:

$$I = \frac{E - p}{R + r} \quad \ldots\ldots\ldots \quad \text{I)}$$

berechnet. — In der That werden beide Formeln identisch, wenn man statt des Werthes p in die Formel I) den Werth:

$$p = I.w \quad \ldots\ldots\ldots \quad \text{IV)}$$

einführt [1]).

Würde man daher die aufgestellten Gesetze für den Uebergangswiderstand direct auch als die Gesetze für die in der Schliessung auftretende Polarisation gelten lassen, und fügte zugleich das Gesetz hinzu, dass die Polarisation noch der Stromintensität proportional sei, so erhielte man genau dieselben Resultate wie oben.

---

1) Ohm, Schweigg. Journ. Bd. LXIV, S. 133. 1830*.

Um sich daher ganz von dem Einfluss der Polarisation zu befreien, 459 hatte Poggendorff[1]) versucht, ein anderes Verfahren zum Nachweis der Existenz des Uebergangswiderstandes einzuschlagen.

In verschiedenen Flüssigkeiten wurden in einem Kasten zwei Platten von Platin, Kupfer, Eisen, von 1 bis 3 Quadratzoll Oberfläche einander gegenüber gestellt. Durch diesen Apparat wurden die abwechselnd in entgegengesetzter Richtung strömenden, schnell auf einander folgenden Ströme eines Saxton'schen Inductionsapparates geleitet. In den Schliessungskreis war ein in der Kugel eines Luftthermometers befindlicher Drath eingeschaltet. Die an dem Thermometer beobachtete Erwärmung des Drathes gab dann ein Maass für die mittlere Intensität der alternirenden Ströme, welche durch einen zugleich eingeschalteten Rheostaten von Neusilberdrath regulirt werden konnte. — Durch Einschieben einer dritten „Zwischenplatte" von Platin, Kupfer oder Eisen zwischen die Platten des beschriebenen Apparates wurde die Stromintensität in Folge des hierbei auftretenden supponirten Uebergangswiderstandes geschwächt, und man musste eine dem letzteren an Widerstand gleiche Drathlänge des Rheostaten ausschalten, um die Intensität auf das Frühere zurückzubringen.

Eine Polarisation sollte hierbei nicht eintreten, da sich durch die abwechselnd gerichteten Ströme auch abwechselnd an denselben Stellen der in der Flüssigkeit stehenden Metallplatten die beiden Ionen derselben abschieden, die sich dann gleich wieder vereinten.

Nach den so angestellten Versuchen ist der Uebergangswiderstand grösser in Kochsalzlösungen als in verdünnter Schwefelsäure. Er nimmt in dieser mit der Concentration ab. Der Uebergangswiderstand ist grösser bei Anwendung einer Zwischenplatte von ungereinigtem Platin, als bei einer mit Säuren u. s. f. sorgfältig gescheuerten Platte; grösser bei einer Platte von glattem Kupfer, als bei einer oft gebrauchten, und dadurch mit pulverförmigem Kupfer überzogenen. — Er nimmt ferner mit Erhöhung der Temperatur ab und wächst bei gleicher Stromintensität mit Abnahme der Oberfläche der Platten. — Ferner steht der Uebergangswiderstand in einem umgekehrten Verhältniss zu der Intensität der ihn erzeugenden Ströme.

Indess auch diese Versuche beweisen nicht ohne Weiteres die Existenz eines Uebergangswiderstandes, da neuere Untersuchungen nachgewiesen haben, dass selbst bei alternirenden Strömen die Polarisation nicht völlig aufgehoben ist.

Auch das letzte Resultat, welches die Abhängigkeit des Uebergangswiderstandes von der Stromintensität ausspricht, würde sich dem nicht widersetzen. In die Gleichung IV. $p = I.w$ des vorigen Paragraphen eingeführt, würde dasselbe ergeben, dass, wenn man den Uebergangswiderstand durch die elektromotorische Kraft der Polarisation ersetzen wollte, $p = const.$ sein müsste. Die Polarisation würde sich hiernach

[1]) Poggendorff, Pogg. Ann. Bd. LII, S. 497. 1841*.

mit der Stromintensität nicht ändern; ein Resultat, welches bei Anwendung von Strömen von bedeutender Intensität in der That eintritt, während freilich bei schwächeren Strömen mit wachsender Intensität die Polarisation zunimmt.

460 Die Beweise gegen die Annahme, dass es hauptsächlich der Uebergangswiderstand sei, welcher die Stromintensität in einem Schliessungskreise schwäche, in dem sich die Bestandtheile des Wassers elektrolytisch entwickeln, sondern dass die Ursache hiervon eine durch jene Gase erzeugte elektromotorische Kraft sei, sind namentlich folgende:

Schon oben haben wir angeführt, dass man direct nachweisen kann, wie bedeutend die elektromotorische Kraft ist, welche durch Abscheidung der Bestandtheile des Wassers an den Elektroden eines Wasserzersetzungsapparates erzeugt wird.

Wir werden später nachweisen, dass diese elektromotorische Kraft das 2,4fache von der des Daniell'schen Elementes übersteigt, und so bei der Einfügung eines Voltameters in den Schliessungskreis einer Säule selbst von zweien dieser Elemente die elektromotorische Kraft derselben durch die Polarisation des Voltameters aufgehoben werden kann. — Auch schon die Ablagerung des Wasserstoffs für sich auf einer Platinplatte erzeugt eine Polarisation, die etwa 1,2 von der elektromotorischen Kraft der Daniell'schen Kette ist. So kann in einem einfachen Platin-Zinkelement, in welchem sich auf dem Platin Wasserstoff durch den elektrolytischen Process im Elemente selbst ablagert, der Sauerstoff aber durch seine Verbindung mit dem Zink fortgeschafft wird, sehr wohl die ganze elektromotorische Kraft aufgehoben, die Intensität des durch das Element erzeugten Stromes auf Null reducirt werden. Ebenso verhält es sich auch in einem Kupfer-Zinkelemente u. s. f.

461 Auch eine genauere quantitative Untersuchung von Lenz[1]) hat ergeben, dass die Polarisation allein genügt, um die früher dem Uebergangswiderstand zugeschriebenen Wirkungen bei der Elektrolyse des Wassers zwischen Platinelektroden und in ähnlichen Fällen völlig zu begründen.

Lenz leitete den Strom einer constanten Kette durch eine Tangentenbussole und einen Rheostaten. Er schaltete sodann in den Stromkreis einen viereckigen Trog ein, in welchem zwei Platinplatten parallel einander gegenüber standen, die beliebig einander genähert werden konnten. — Der Trog wurde auf verschiedene gemessene Höhen mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt.

---

[1]) Lenz, Pogg. Ann. Bd. LIX, S. 203. 407. 1843*.

Ist die elektromotorische Kraft der ursprünglichen Kette . . . $= E$

der Widerstand derselben und des in ihren Stromkreis unveränderlich eingeschalteten Galvanometers . . . . $= W$

der Widerstand einer bestimmten, in den Stromkreis eingeschalteten Länge des Rheostatendrathes . . . . $= R$

die Intensität des in diesem Kreise erzeugten Stromes . . . . $= I$

so ist:

$$I = \frac{E}{W + R} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 1)$$

Fügt man jetzt in den Stromkreis den Zersetzungstrog ein, so vermindert sich die Intensität des Stromes. Diese Verminderung kann bedingt sein:

1) durch den hinzugekommenen Widerstand des Zersetzungsapparates . . . . $= \lambda$

2) durch die von der elektromotorischen Kraft E der Kette sich subtrahirende Polarisation im Zersetzungsapparat . . . $= p$

3) durch den zu dem Widerstand λ des Zersetzungsapparates sich addirenden Uebergangswiderstand an seinen Elektroden $= w$

Verkürzt man den in den Stromkreis eingeschalteten Rheostatendrath auf die Länge r, bis wieder die Intensität des Stromes gleich I ist, so wird in diesem Falle:

$$I = \frac{E - p}{W + r + \lambda + w} \quad \ldots \ldots \ldots \quad 2)$$

Aus den Gleichungen 1) und 2) folgt:

$$w + \frac{p}{I} = R - r - \lambda \quad \ldots \ldots \ldots \quad 3)$$

Wurden die Platinplatten des Zersetzungsapparates auf den $n$fachen Abstand gebracht, so änderte sich der Widerstand λ in $n\lambda$, und man musste die Länge r des Rheostatendrathes um ein Bestimmtes verkürzen, um wieder dieselbe Intensität I zu erhalten. Die auf diese Weise aus dem Schliessungskreise entfernte Rheostatenlänge entspricht dem Widerstand $(n - 1)\,\lambda$ des hinzugefügten Stückes zur Flüssigkeit. Durch mehrere Beobachtungen konnte auf diese Weise der Werth λ in Gleichung 3) genau in Einheiten des Rheostaten ermittelt werden.

Bestimmt man so durch verschiedene Versuche den Werth $w + \frac{p}{I}$ in Gleichung 3), so zeigt er sich zunächst bei Strömen von stärkerer Intensität einmal unabhängig von dem Abstande λ der Elektroden und dann auch sehr nahe der Intensität I umgekehrt proportional. — Es ist also, wenn c eine Constante:

$$w + \frac{p}{I} = \frac{c}{I} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 4)$$

Existirt demnach kein Uebergangswiderstand, ist also $w = o$, so muss zunächst bei stärkeren Strömen die elektromotorische Kraft p der Polarisation ein constanter Werth sein.

Existirt keine Polarisation, ist $p = o$, so muss der Uebergangswiderstand w der Intensität I umgekehrt proportional sein (wie dies auch Poggendorff gefunden). Existiren beide, so muss p constant, $w = \frac{const.}{I}$ sein.

Durch Anfüllen des Zersetzungstroges bis zu verschiedenen Höhen ändert sich gleichfalls der Widerstand λ desselben, und in der Formel 3) muss ein anderer Werth λ_I für λ substituirt werden. Will man die Intensität auf der früheren Grösse I erhalten, so muss dabei der Rheostatendrath r auf eine andere Länge r_I verändert werden. Zugleich könnte hierbei der Uebergangswiderstand w und die Polarisation p andere Werthe w_I und p_I annehmen. Dann ist:

$$w_I + \frac{p_I}{I} = R - r_I - \lambda_I.$$

Es ergiebt sich durch die Versuche von Lenz, dass bei derselben Intensität I des Stromes annähernd:

$$w_I + \frac{p_I}{I} = w + \frac{p}{I}$$

ist.

Danach sind sowohl der Uebergangswiderstand wie die Polarisation von der Tiefe des Einsenkens der Elektroden in die Flüssigkeit nahezu unabhängig.

Die hier gefundenen Resultate sind völlig erklärlich, wenn man den Uebergangswiderstand als verschwindend klein annimmt, denn die Polarisation p muss als eine elektromotorische Kraft constant sein für verschiedene Abstände und Grössen der Elektroden. — Dagegen ist es sehr unwahrscheinlich, dass, wie es nach den vorliegenden Versuchen erforderlich wäre, der Uebergangswiderstand der Intensität des Stromes umgekehrt proportional, und namentlich von der Oberfläche der Elektroden unabhängig sei.

Jedenfalls genügt das durch directe Versuche nachgewiesene Auftreten der elektromotorischen Kraft der Polarisation allein vollständig, um die von Lenz erhaltenen Resultate zu erklären, und wir bedürfen in den bisher betrachteten einfachsten Fällen der Polarisation von Platinelektroden, z. B. in verdünnten Säuren, der Annahme des Uebergangswiderstandes nicht, so weit es wenigstens die bisherigen Beobachtungen ergeben. Jedenfalls ist in diesen Fällen seine Grösse sehr klein. — Für diese wird also die Intensität des Stromes durch die Formel I. des §. 455:

$$I = \frac{E - p}{R + r}$$

zur Genüge genau ausgedrückt.

Aus dieser Formel ergiebt sich unmittelbar, weshalb der Strom einer vielpaarigen Säule bei Einschaltung eines oder mehrerer Voltameter bei gleicher Intensität weniger geschwächt wird, als der einer Säule von weniger Elementen; denn bezeichnen n und v die Anzahl der Elemente, wo $n > v$, und ist E die elektromotorische Kraft eines Elementes, p die Polarisation jedes Voltameters, R und ϱ der Widerstand der Säulen, v der Widerstand eines Voltameters, m die Zahl der Voltameter, so ist vor Einschaltung der letzteren die Intensität: 462

$$i = \frac{nE}{R} = \frac{vE}{\varrho}; \text{ also } \frac{R}{\varrho} = \frac{n}{v} \text{ und } R > \varrho;$$

und nach Einschaltung derselben die Intensität des Stromes der ersten und zweiten Säule:

$$\frac{nE - mp}{R + mv} \text{ und } \frac{vE - mp}{\varrho + mv},$$

Im zweiten Fall wird durch mp der Zähler in grösserem Verhältniss vermindert und zugleich durch Hinzukommen von mv der Nenner stärker vermehrt als im ersten, es ist demnach:

$$\frac{nE - mp}{R + mv} > \frac{vE - mp}{\varrho + mv}.$$

Statt hierbei mehrere Voltameter in den Schliessungskreis einzuschalten, braucht man nur zwischen die Elektroden eines in denselben eingefügten Voltameters eine Reihe paralleler Zwischenplatten von Platin zu stellen. Es entwickeln sich dann an den beiden Seiten derselben die Gase, und die Polarisation vermehrt sich entsprechend. Sie ist also bei m Zwischenplatten das $m + 1$fache der Polarisation des Voltameters allein.

Man ist auch wohl geneigt gewesen, neben der Polarisation und dem Uebergangswiderstand noch einen besonderen Zersetzungswiderstand der einen Kraftverlust anzunehmen, welcher auf die Ueberwindung der chemischen Verwandtschaft der elektrolysirten Körper verwendet wird und sich durch eine, neben der Polarisation hergehende Verminderung der elektromotorischen Kraft bei der Elektrolyse kundgiebt. Die Existenz eines solchen ist schon nach den §. 435 angeführten Gründen unwahrscheinlich. Indess ist sie neuerdings noch durch Petrina und Holtzmann vertheidigt worden. 463

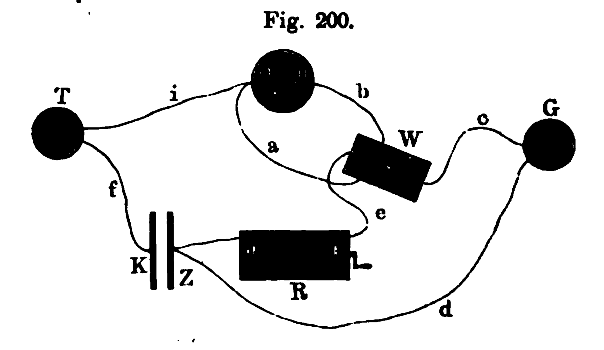
Bei den Versuchen von Petrina [1]) ergab sich die Polarisation grösser mit wachsender Stromintensität. Sie sollte deshalb aus 2 Theilen bestehen,

[1]) Petrina, Pogg. Ann. Bd. LXIV, S. 356. 1845*.

einmal aus der eigentlichen Polarisation, einem der Intensität proportionalen Werth, wie dies aus der Ersetzung des Uebergangswiderstandes durch die Polarisation folgen würde (§. 458), und dann aus einem constanten Zersetzungswiderstand. Da aber Petrina sehr verschieden starke Ströme benutzte, und erst bei einer bestimmten Stromstärke die Polarisation ihr Maximum erreicht, welches sie auch bei stärkeren Strömen beibehält, so können sich hierdurch seine Resultate ohne Weiteres erklären.

Holtzmann[1]) schaltete dagegen durch eine Wippe *W* ein Voltameter *OH*, Fig. 200, in den Stromkreis *OHbWeRZKfTi* einer Säule *KZ* ein, welche zugleich die Tangentenbussole *T* und den Rheostaten *R* ent-

Fig. 200.



hielt. Durch Verstellen des Rheostaten um bestimmte Werthe änderte er die Stromintensität und konnte so die jedesmalige elektromotorische Kraft, also nach Abzug der Kraft der Säule die Polarisation von *OH* nach der Ohm'schen Methode bestimmen. Dann wurde die Wippe umgeschlagen und die Stromesleitung dadurch in drei Zweige: *ZKfTiO*, *ZReaO*, *ZdGcbHO* getheilt. Nach dem Verstellen des Rheostaten *R*, bis der Ausschlag des Galvanometers *G* gleich Null wurde, konnte wiederum die Polarisation von *OH* nach der Compensationsmethode mit der elektromotorischen Kraft der constanten Säule *KZ* verglichen werden. Im letzteren Fall ergab sich für dieselbe ein geringerer Werth, als im ersten, wo der polarisirende Strom während der Bestimmung durch das Voltameter floss. — Dies rührt indess nicht, wie Holtzmann annahm, von einem im ersteren Falle zur Polarisation hinzukommenden Zersetzungswiderstand her, sondern nur davon, dass bei der Compensationsmethode die Bestimmungen durch die Zeit zwischen dem Auslösen der Verbindung des Voltameters mit der Säule und seiner Einfügung in den neuen Kreis etwas zu klein ausfielen. Ueberdies fand Beetz[2]), dass in einem anderen Falle, wo bei der Umkehrung der Schliessung die Polarisation nicht so schnell abnimmt, wie bei Wasserstoff und Sauerstoff, z. B. bei

[1]) Holtzmann, Pogg. Ann. Bd. XCII, S. 577. 1854*. — [2]) Beetz, Pogg. Ann Bd. XCIV, S. 194. 1855*. Vergl. auch Buff, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIV. S. 37. 1855*.

der Bestimmung der Polarisation von Platinplatten in Chlorwasserstoffsäure und durch Brom, nach den verschiedenen Methoden sich in beiden Fällen gleiche Resultate ergaben. Es war die

	elektromotorische Kraft in der Gassäule:	nach der Ohm'schen Methode:	nach der Compensations-methode:
$Pt_H + Pt_{Cl}$	27,99	28,83	26,15
Pt_{Br}	6,96	6,89	6,86

Es wird also zur Zersetzung keine andere Kraft verbraucht, als die sich zur Bildung des secundären Stromes wiedergewinnen lässt.

Die Bestimmung der elektromotorischen Kraft der Polarisation kann ganz auf dieselbe Weise geschehen, wie die Bestimmung der übrigen elektromotorischen Kräfte. 464

Man kann also nach der Angabe von Wheatstone eine Säule von der elektromotorischen Kraft E durch eine Tangentenbussole und einen Zersetzungsapparat schliessen, in welchem der Strom eine Polarisation von der elektromotorischen Kraft p hervorruft und nach der §. 233 beschriebenen Methode die elektromotorische Kraft $E - p$ bestimmen; sodann nach derselben Methode nach Ausschaltung des Zersetzungsapparates die elektromotorische Kraft E der Säule allein bestimmen. Die Differenz beider Bestimmungen giebt den Werth p.

Man kann auch in einem Zersetzungsapparat durch den Strom einer Säule eine Polarisation erzeugen und dann den Zersetzungsapparat durch eine Wippe von der Säule loslösen und in einen Stromkreis einfügen, in den ein Galvanometer und ein Rheostat eingeschaltet ist. Bei wiederholtem gleichmässigem Umlegen der Wippe zeigt dann das Galvanometer einen constanten Ausschlag, aus dem man auf verschiedene Weise die elektromotorische Kraft der Polarisation bestimmen kann; nämlich:

1) Man misst den Widerstand des Stromkreises des Polarisationsstromes direct, und dividirt durch diesen in die aus der Ablenkung der Galvanometernadel berechnete Intensität des Stromes.

2) Man schaltet dieselben Dräthe r und r_I in den Stromkreis des Voltameters und in den einer constanten Säule ein. Die Vergleichung der Intensitäten gestattet die Vergleichung der elektromotorischen Kräfte nach der Ohm'schen Methode.

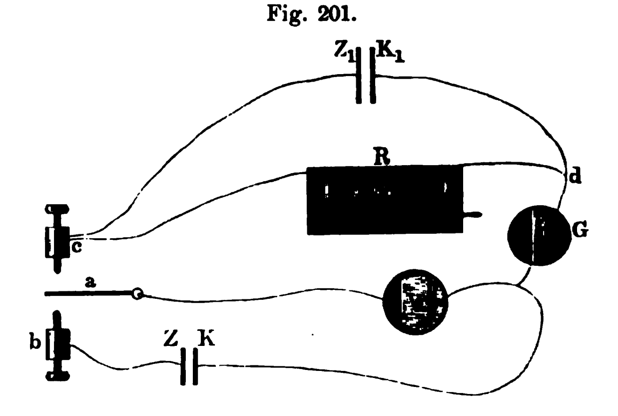
3) Oder man bringt durch zwei Einstellungen r und r_I des Rheostaten die am Galvanometer beobachtete Intensität des Polarisationsstromes auf zwei bestimmte Werthe, auf welche man vorher auch die Intensität der Ströme einer constanten Säule durch Einschaltung von Rheostatenlängen ϱ und ϱ_I gebracht hat. Nach der Wheatstone'schen Methode (§. 233) ergiebt sich dann die Polarisation p, wenn die elektromotorische Kraft der constanten Säule gleich E ist:

$$p = \frac{r_1 - r}{\varrho_1 - \varrho} E.$$

4) Man kann auch die Polarisation des Wasserzersetzungsapparates mit der elektromotorischen Kraft der primären Säule nach der Poggendorff'schen Compensationsmethode vergleichen [1]). Man verbindet erst durch eine Wippe, z. B. die Siemens'sche selbstthätige Wippe oder eine nach Poggendorff's Construction geformte Wippe, oder auch die Fig. 191 abgebildete Wippe den Wasserzersetzungsapparat mit einer Säule, die seine Elektroden polarisirt, und fügt ihn dann durch Umschlagen der Wippe in die §. 236 u. ff. beschriebenen, zur Anwendung der Compensationsmethode geeigneten verzweigten Schliessungen ein. Die Siemens'sche Wippe eignet sich hierzu ganz besonders, da sie sehr schnell und sehr gleichmässig die Umschaltungen bewirkt.

Stellt z. B. in Fig. 201 a die Zunge der Siemens'schen Wippe dar, V das Voltameter, ZK die polarisirende Säule, so wird, wenn die Zunge gegen die Schraube b schlägt, das Voltameter polarisirt. Man verbindet nun die Schraube c durch einen Drath mit dem Rheostaten R und diesen mit dem vom Voltameter kommenden Drath Vd, in welchen man zugleich

Fig. 201.



das Galvanometer G eingeschaltet hat. Der Punkt d und Schraube c werden noch durch einen dritten Drath cd verbunden, in welchen die Normalsäule $Z_1 K_1$ eingefügt ist. Stellt man den Rheostaten so, dass beim Anschlagen der Zunge a gegen c das Galvanometer G keinen Ausschlag zeigt, so kann man die Polarisation p in dem Voltameter V nach den §. 236 gegebenen Formeln mit der elektromotorischen Kraft der constanten Säule $Z_1 K_1$ vergleichen. — Die dort angegebenen Hülfsmittel, um den Widerstandsbestimmungen der verschiedenen Stromzweige zu entgehen, kann

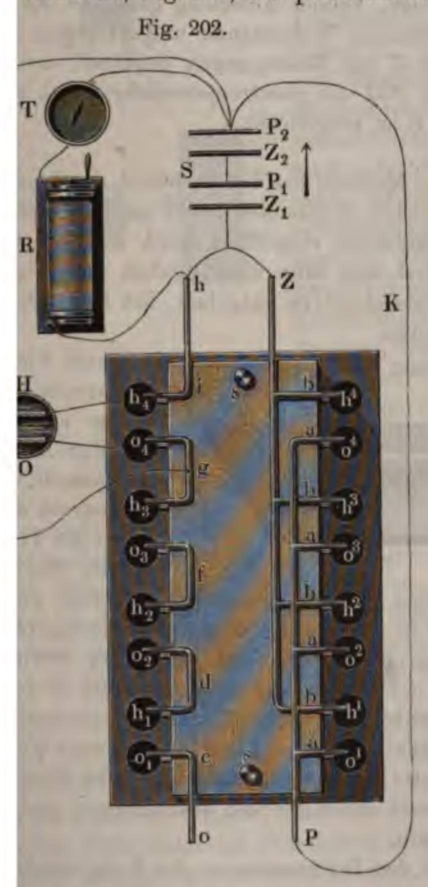
[1]) Poggendorff, Pogg. Ann. Bd. LXI, S. 608. 1844*.

hier benutzen. Sehr zweckmässig kann man zu diesen Be-
en auch die Methode von E. du Bois-Reymond (§. 240) benutzen.

465 nwendung der Poggendorff'schen Wippe hat es keine Schwie-
ie primäre polarisirende Säule so mit dem polarisirten Volta-
verbinden, dass die elektromotorische Kraft des letzteren mit
rsteren selbst verglichen wird [1]). Bei der Polarisation eines
nnter Schwefelsäure gefüllten Voltameters muss man hierbei
von wenigstens zwei Grove'schen Elementen anwenden, damit
sation im Maximum sich herstellen kann.

verbindet, Fig. 202, den positiven Pol P_2 der Säule S durch den Drath K mit dem Drath P der §. 451 beschriebenen Wippe, ebenso den negativen Pol Z_1 mit dem Drath Z, und schaltet zwischen die Löcher $o_4 h_4$ das Voltameter HO ein. Zugleich verbindet man den positiven Pol P_2 durch Drath ll_1 mit einem Punkt des Bügels g, und fügt in ihn das Galvanometer G ein. Den negativen Pol Z_1 verbindet man ferner noch mit dem Drath h, und h mit dem Pol P_2 durch einen Drath, in welchen man einen Rheostaten einschaltet und auch ein strommessendes Instrument, z. B. die Sinusbussole oder Tangentenbussole T einfügen kann. Liegt die Wippe ss nach rechts, so geht der Strom der Säule S nur in der Richtung $P_2 K P o^4 o_4 O H h_4 h^4 Z Z_1$ durch das Voltameter

Fig. 202.



isirt die Platten O und H desselben resp. mit Sauerstoff und
ff. — Legt man aber die Wippe nach links, so sind drei Strom-
ben einander gebildet:

[1]) gendorff, Pogg. Ann. Bd. LXI, S. 609. 1844*.

1) Der Zweig $hih_4 HOo_4 gl GP_2$, welcher das Galvanometer G und das polarisirte Voltameter enthält, und in welchem letzteres einen Strom in der Richtung des Pfeiles in der Figur erzeugen würde.

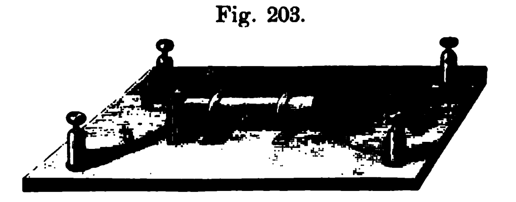
2) Der Zweig $hZ_1 P_1 Z_2 P_2$, der die Säule enthält, und in welchem der Strom von h gegen P_2 hinströmt.

3) Der Zweig $P_2 TRh$, welcher die Bussole T und den Rheostaten R enthält.

Man stellt den Rheostaten im Kreise $P_2 Th$ vor jedem Umlegen der Wippe nach links ein und probirt, bis das Galvanometer, wenn man die Wippe momentan umschlägt, keinen Ausschlag giebt. — Es sind dann nach Messung der betreffenden Widerstände und Ablesung der Stromintensität an der Bussole T alle Bedingungen gegeben, um wiederum nach den Formeln des §. 237 die elektromotorische Kraft der Polarisation mit der der Säule S zu vergleichen.

466 Die oben beschriebene Methode hat den Nachtheil, dass beim Umschlagen der Wippe das polarisirte Voltameter leicht ungleich lange Zeit in den verzweigten Schliessungskreis eingeführt wird, während dieser Zeit die Polarisation sich ändert und dann die Angaben unregelmässig ausfallen. — Um diesem Uebelstand zu entgehen, hat Beetz[1]) folgenden einfachen Apparat angegeben.

Fig. 203.



Einem kleinen Elektromagnete a, Fig. 203, ist der an der Feder b befestigte Anker c gegenübergestellt, welcher den Platindrath d trägt, der gegen die Platinplatte e drückt. Die Spirale des Elektromagnetes ist in den Kreis des primären Stromes eingeschaltet, die Feder b und Platte e in die Leitung zum Galvanometer G eingefügt.

Durch Verstellen des Elektromagnetes kann man bewirken, dass, wenn beim Umschlagen der Wippe der Elektromagnet a aufhört, den Anker c anzuziehen, gleichzeitig mit dem Eintauchen der den secundären Strom schliessenden Dräthe die Spitze d durch die Feder b nur einmal momentan gegen die Platte e angeschlagen wird. Auf diese Weise geschehen die Messungen stets unter gleichen Bedingungen und geben gut übereinstimmende Resultate.

Der Hauptfehler bei den Bestimmungen der Polarisation durch die Wippe ist indess, dass man sie immer erst einige Zeit nach ihrer Erzeugung misst, und deshalb stets etwas zu kleine Werthe erhält, und insofern ist ihre Bestimmung nach der Ohm'schen oder Wheatstone'schen

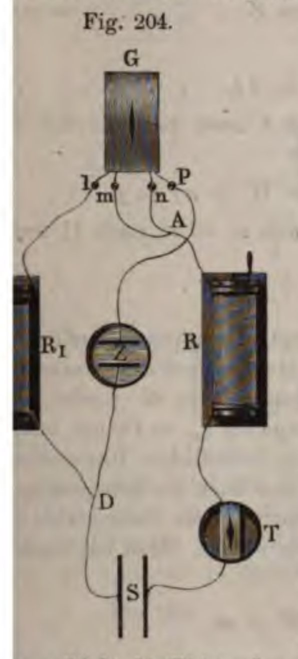
---

1) Beetz, Pogg. Ann. Bd. LXXIX, S. 108. 1850*.

e zweckmässiger, vorausgesetzt, dass die Polarisation sich dabei Aenderung der Stromintensität in dem Schliessungskreise nicht alls ändert. Man muss deshalb relativ starke Ströme anwenden.

ill man ausser der Polarisation noch den in einem Zersetzungs- durch den hindurchgeleiteten Strom erzeugten Uebergangswiderstand bestimmen, so kann man sich der folgenden, von Neumann[1]) angegebenen Methode bedienen. **467**

Fig. 204.



Der Strom einer constanten Säule S (Fig. 204) durchfliesst den Drath der Tangentenbussole T und den Rheostaten R. Im Punkt A theilt er sich und durchströmt die beiden gleichen Windungsreihen np und ml eines Differential-Galvanometers G in entgegengesetzter Richtung. Der durch np fliessende Strom wird durch den Zersetzungsapparat Z geführt, in welchem man die Polarisation und den Uebergangswiderstand bestimmen will. Als Zersetzungsapparat kann passend der Apparat, Fig. 104, S. 268, dienen. Der durch ml fliessende Stromtheil geht durch den Rheostaten R_I und vereint sich mit dem ersten Zweig in D. Von da führt ein Drath die wieder vereinten Zweigströme zur Säule S.

an schiebt die Elektroden des Zersetzungsapparates Z ganz an einnder verbindet die sie tragenden Halter durch einen dicken Drath, die Flüssigkeit in dem Apparate aus der Leitung ausgeschaltet an stellt den Rheostaten R_I so ein, dass das Galvanometer G keisschlag zeigt. Dann ist der Widerstand in dem Zweige $AnpD$ lem im Zweige $AmlR_ID$. Dies sei die Nullstellung des Rheostaten.

ickt man nun die Elektroden des Apparates Z um ein Bestimmtes nder oder entfernt den sie verbindenden dicken Drath, so wird in eig $AnpD$ eingeführt:

1) die elektromotorische Kraft der Polarisation in $Z = p$,
2) der Widerstand der Flüssigkeit in Z . . . . $= W$,
3) der Uebergangswiderstand in Z . . . . . . $= w$.

n die Gleichheit der Stromintensität in den Zweigen $AnpZD$ mlR_ID herzustellen, muss man durch den Rheostaten R_I in den n Kreis eine Drathlänge vom Werthe r einführen.

---

[1]) eumann nach Wild, Züricher Vierteljahrsschrift, Bd. II, S. 213. 1857*.

1) Der Zweig $hih_4HOo_4glGP_2$, welcher d... das polarisirte Voltameter enthält, und in welche... in der Richtung des Pfeiles in der Figur erzeuge...

2) Der Zweig $hZ_1P_1Z_2P_2$, der die Säule... der Strom von h gegen P_2 hinströmt.

3) Der Zweig P_2TRh, welcher di... ten R enthält.

Man stellt den Rheostaten im K... Wippe nach links ein und probirt, ... Wippe momentan umschlägt, ke... nach Messung der betreffender... intensität an der Bussole T ... nach den Formeln des §. 2... sation mit der der Säule S...

Bestimmung nach Neumann.

...ger, vorausgesetzt, dass die Polarisat... Stromintensität in dem Schli... deshalb relativ starke ... Polarisation nach den in ... leiteten Strom erzeugt ... stand bestimmt ... folgende Meth... Der St...

466 Die oben beschrieb... gen der Wippe das ... den verzweigten Sch... die Polarisation ... fallen. — Um d... einfachen App... ...er bringt ... ...schen Rheostaten R ... also auch die Intensitäten i, ... selbst stattfindende Polarisation und ... ...en sind, wie vorher. Man hat dann auch

$$r_n - \frac{2p}{I} = nW + w \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; .$$

...e der Gleichungen 3) und 4):

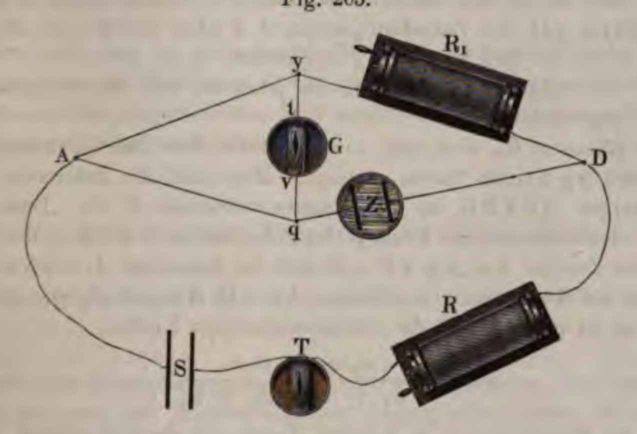
$$W = \frac{r_n - r}{n - 1} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; .$$

Statt des Differentialgalvanometers kann man nach Wild's Vorsch... ein einfaches Galvanometer nehmen, dessen Drathenden v und t ... mit zwei gleich weit von A entfernten Punkten q und y der bei... Stromzweige AZD und AR_lD verbindet. Die Anordnung der Appar... welche sich in dieser Art wie in Fig. 205 darstellt, ist dann ganz ... sprechend der Wheatstone'schen Drathcombination. Stellt man wie... die Platten des Zersetzungsapparates Z direct an einander, und stellt Rh... stat R_l so ein, dass das Galvanometer G keinen Ausschlag giebt, so... da die Längen $Ay = Aq$, auch der Widerstand w_l des Zweiges yR... gleich dem Widerstand w_2 des Zweiges qZD. Entfernt man die Plat... von Z um ein Bestimmtes von einander und nachher um das $n$fache die... Entfernung, und stellt jedesmal den Rheostaten R_l, bis die Nadel d... Galvanometers auf Null steht, und den Rheostaten R, bis die Intensi... im Zweige $ASTRD$ stets denselben Werth I erhält, so kommt man ...

Betrachtung der Widerstände und elektromotorischen Kräfte im Kreise qD unter Beibehaltung der früheren Bezeichnungen auf dieselben Formeln, wie oben.

Nach der Bestimmung von W durch das Differentialgalvanometer oder die Drathcombination schlägt man durch eine Wippe die Verbin-

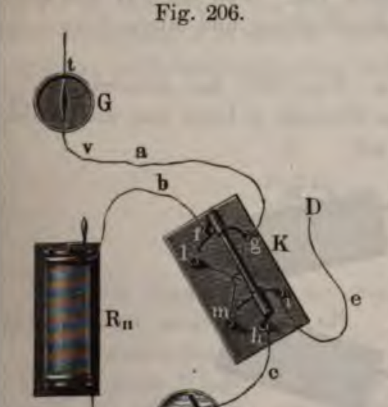
Fig. 205.



dung so um, dass jetzt der Zersetzungsapparat in den Zweig qy der Wheatstone'schen Drathcombination Fig. 205 übergeführt wird, und zugleich ein Rheostat R_{II} in den Zweig qD eintritt.

Um die Apparate in dieser neuen Art anzuordnen, bedarf man bei Anwendung des Differentialgalvanometers zu der Bestimmung von W noch einer besonders construirten Wippe.

Fig. 206.



Bei Benutzung der Wheatstone'schen Drathcombination bedarf man derselben nicht. Man kann dann einen gewöhnlichen Pohl'schen Gyrotropen verwenden. — Man schaltet zweckmässig gleich von vorn herein den Rheostaten R_{II} in den Zweig qy zwischen q und v ein (Fig. 206). Die vorher gemachten Bestimmungen ändern sich hierdurch in keiner Weise, da der Widerstand des Zweiges qy auf dieselben ohne Einfluss ist. Der Drath vq ist bei a, b, der Drath qD bei c, e unterbrochen. Die Enden a, b, c, e stehen mit den Quecksilbernäpfen f, g, und h, i des Pohl'schen Gyrotropen K in Verbindung, dessen Bügel sich in den Löchern f und h hin und her bewe-

gen lässt. Liegt der Bügel wie in der Zeichnung, dass durch denselben die Löcher fg und hi verbunden sind, so befindet sich der Rheostat R_{II} in der Leitung $q R_{II} b f g a v$, also in der Brücke qy, der Zersetzungsapparat Z in dem Kreise $q Z c h i e D$.

Wird der Bügel umgelegt, dass die Löcher l und f, m und h verbunden sind, so ist der Rheostat R_{II} durch b, f, den Drath li und eD in den Zweig qD, der Zersetzungsapparat Z aber durch c, h, m, Drath mg und av in die Brücke $qav Gy$ eingeführt.

Die Verbindung der Apparate ist jetzt so, wie sie schematisch in Fig. 207 abgebildet ist.

Der Rheostat R_{II} wird nun so eingestellt, dass das Galvanometer in der Brücke yq keinen Strom anzeigt. Man liest die Intensität I_I des Hauptzweiges $ASTRD$ an der Tangentenbussole T ab. Dann kann man die elektromotorische Kraft p der Polarisation in Z durch die Widerstände der Zweige Ay, Aq, yD, qD und die Intensität I_I ausdrücken.

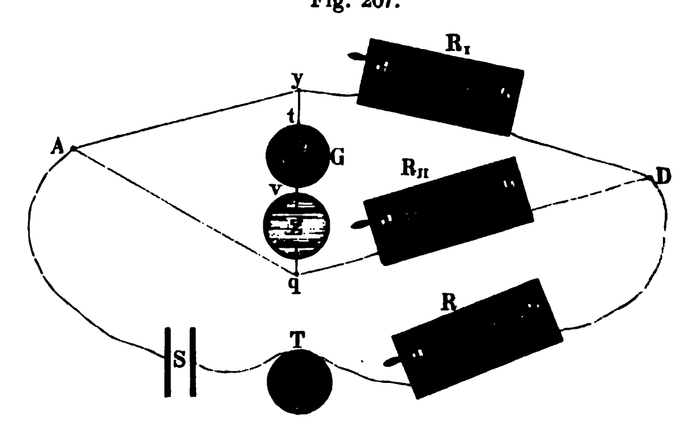
Sind die Widerstände der Zweige Aq, qD, Ay, yD gleich w_1, w_2, w_3 und w_4, so ist nach §. 243 die elektromotorische Kraft:

$$p = I_I \frac{w_2 w_3 - w_1 w_4}{w_1 + w_2 + w_3 + w_4} \quad \ldots \ldots \quad 6)$$

Da die Polarisation p in Apparat Z sich mit der Zeit ändert, so thut man gut, vor dem Umschlagen des Gyrotropen, der denselben in die Brücke yq überführt, den vorher in letzterer befindlichen Rheostaten R_{II} so einzustellen, dass beim Umschlagen die Nadel des Galvanometers G auf Null stehen bleibt, und man nicht erst nach dem Umschlagen die Einstellung des Rheostaten R_{II} vorzunehmen hat. Man erreicht den angegebenen Zweck leicht durch wiederholtes Probiren und öfteres Umwenden des Gyrotropen.

Ersetzt man in der Combination, Fig. 207, den polarisirten Zersetzungsapparat Z durch ein constantes Element, so kann man dessen elek-

Fig. 207.



man nach kurzer Zeit der Schliessung die Wippe um,
en Schliessungskreise das Galvanometer, die 3 bis 4
ander, sodann das Daniell'sche Element einge-
Art, dass der Strom des Elementes sich von dem

l des Galvanometers weist dann ein Ueber-
über den des Daniell'schen Elementes
n der Wippe erst nach einiger Zeit vor-
des polarisirenden Stromes durch die
te Verminderung der elektromotori-
hwächt, und beim Umlegen der
omes des Daniell'schen Ele-

n von der Stromintensität
etwa entstehende Polarisation nie
orischen Kraft der polarisirenden Säule
letztere in keiner Weise übertreffen.

der Grösse der Elektroden ist die Polarisation **469**
e wächst bei gleichbleibender Stromintensität mit Ver-
selben bis zu einem Maximum.
d z. B. die Polarisation von Platinplatten, welche verschie-
rdünnte Schwefelsäure eingetaucht waren:

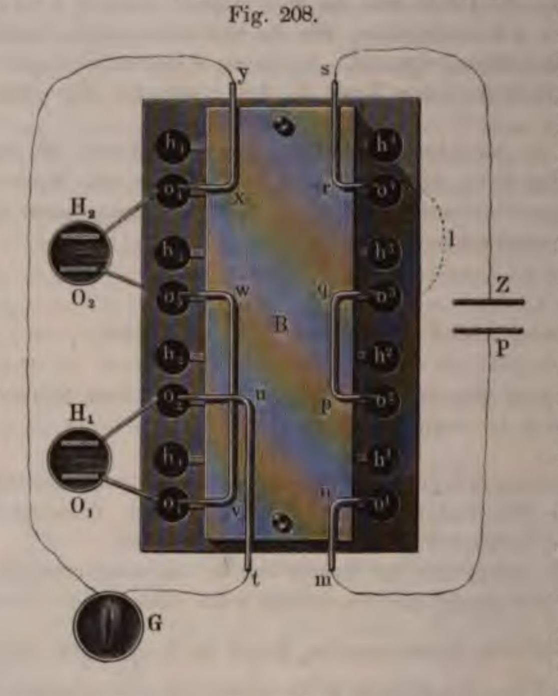
bei einer eingetauchten Oberfläche von	die Polarisation
5,59 Quadratlinien	24,01
16,68	17,84
27,57	16,41
45,5	16,97
136,5	14,09
2063,0	14,55

lbe Resultat lässt sich auch mittelst der im vorigen Paragraph
nen Einrichtung der Poggendorff'schen Wippe sehr einfach
nn man an Stelle der Voltameter $O_1 H_1$ und $O_2 H_2$ zwei Volta-
verschieden grossen Elektroden benutzt. — Lässt man erst den-
m durch beide Voltameter hinter einander hindurchgehen, in-
die Wippe nach rechts legt, und verbindet sie dann durch Um-
er Wippe nach links mit einem Galvanometer, so dass ihre Pola-
röme sich subtrahiren, so zeigt der Ausschlag des Galvanometers
wiegen der Polarisation des Voltameters mit kleineren Elek-

inirt man die §. 467 und §. 468 erhaltenen Resultate, so folgt
ss die Polarisation mit der Dichtigkeit des sie erzeu-
tromes bis zu einem Maximum zunimmt.

B nach links umgelegt wird. Mit s und m werden die Pole der Säule ZP, mit o_1 und o_2 die Platinplatten des Voltameters $O_1 H_1$, mit o_3 und o_4 die Platinplatten des Voltameters $O_2 H_2$ verbunden. Die Dräthe xy und tu sind mit dem Galvanometer G in Verbindung. — Liegt die Wippe nach rechts, so geht der positive Strom der Säule von P nach m, n, o^1, o_1, durch Voltameter $O_1 H_1$, wo sich Platte O_1 mit Sauerstoff, H_1 mit Wasserstoff ladet, dann über o_2 und o^2 durch pq, o^3 und o_3 nach Voltameter $O_2 H_2$, in welchem sich wiederum auf O_2 Sauerstoff, auf H_2 Wasserstoff abscheidet; dann über o_4, o^4 und Drath rs nach Z zur Säule zurück.

Fig. 208.



Wird die Wippe nach links umgelegt, so sind jetzt die Voltameter durch die Leitung: $Gtuo_2$, $H_1 O_1$, $o_1 vwo_3$, $O_2 H_2$, $o_4 xy G$ mit dem Galvanometer in Verbindung, und zwar in entgegengesetzter Lage, so dass die durch ihre Polarisation erzeugten Ströme sich gerade aufheben müssten, da beide durch denselben Strom polarisirt worden sind. Gewöhnlich überwiegt indess in Folge der besonderen Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden die Polarisation des einen, z. B. $O_2 H_2$. Bringt man jetzt zwischen o^3 und o^4 einen Drath l an, so bildet dieser bei der Lage der Wippe nach rechts eine Nebenschliessung für den durch das Voltameter $O_2 H_2$ fliessenden Strom, die Intensität des polarisirenden Stromes ist jetzt kleiner in demselben als in $O_1 H_1$. Legt man wieder die Wippe nach links, so zeigt der Ausschlag des Galvanometers an, dass das durch den Strom von stärkerer Intensität polarisirte Voltameter $H_1 O_1$ auch eine grössere Polarisation besitzt als $H_2 O_2$.

Dies Resultat zeigt sich noch in einer anderen Art. Man ladet durch die §. 451 beschriebene Wippe 3 bis 4 Voltameter, indem sie neben einander in den Schliessungskreis eines Daniell'schen Elementes eingefügt werden. — Man verbindet hierbei noch die Dräthe P und O der Wippe direct mit einander, Drath Z und H aber durch den Drath eines Galva-

nometers. Schlägt man nach kurzer Zeit der Schliessung die Wippe um, so sind in dem neuen Schliessungskreise das Galvanometer, die 3 bis 4 Voltameter hinter einander, sodann das Daniell'sche Element eingeschlossen, und zwar der Art, dass der Strom des Elementes sich von dem der Voltameter subtrahirt.

Der Ausschlag der Nadel des Galvanometers weist dann ein Ueberwiegen des Polarisationsstromes über den des Daniell'schen Elementes nach. — Wird aber das Umschlagen der Wippe erst nach einiger Zeit vorgenommen, so hat sich die Intensität des polarisirenden Stromes durch die vermöge der Polarisation selbst bewirkte Verminderung der elektromotorischen Kraft im Schliessungskreise geschwächt, und beim Umlegen der Wippe zeigt sich ein Ueberwiegen des Stromes des Daniell'schen Elementes.

Wegen dieser Abhängigkeit der Polarisation von der Stromintensität erreicht in einem Schliessungskreise die etwa entstehende Polarisation nie den ganzen Werth der elektromotorischen Kraft der polarisirenden Säule und kann selbstverständlich letztere in keiner Weise übertreffen.

469 Auch von der Grösse der Elektroden ist die Polarisation abhängig. Sie wächst bei gleichbleibender Stromintensität mit Verkleinerung derselben bis zu einem Maximum.

Lenz fand z. B. die Polarisation von Platinplatten, welche verschieden tief in verdünnte Schwefelsäure eingetaucht waren:

bei einer eingetauchten Oberfläche von	die Polarisation
5,59 Quadratlinien	24,01
16,68	17,84
27,57	16,41
45,5	16,97
136,5	14,09
2063,0	14,55

Dasselbe Resultat lässt sich auch mittelst der im vorigen Paragraph beschriebenen Einrichtung der Poggendorff'schen Wippe sehr einfach zeigen, wenn man an Stelle der Voltameter $O_1 H_1$ und $O_2 H_2$ zwei Voltameter mit verschieden grossen Elektroden benutzt. — Lässt man erst denselben Strom durch beide Voltameter hinter einander hindurchgehen, indem man die Wippe nach rechts legt, und verbindet sie dann durch Umschlagen der Wippe nach links mit einem Galvanometer, so dass ihre Polarisationsströme sich subtrahiren, so zeigt der Ausschlag des Galvanometers ein Ueberwiegen der Polarisation des Voltameters mit kleineren Elektroden.

Combinirt man die §. 467 und §. 468 erhaltenen Resultate, so folgt hieraus, dass die Polarisation mit der Dichtigkeit des sie erzeugenden Stromes bis zu einem Maximum zunimmt.

470 Leitet man Ströme von zunehmender Intensität nacheinander durch ein Voltameter, so erreicht die Polarisation nur sehr langsam den jeder Intensität entsprechenden Maximalwerth; während umgekehrt, bei Abnahme der Intensität der durch das Voltameter geleiteten Ströme bald der jeder Intensität zukommende Werth der Polarisation erreicht wird. Um daher die Abhängigkeit der Polarisation von der Stromstärke zu bestimmen ist es zweckmässig, das letzt erwähnte Verfahren zu wählen. Genauere messende Versuche hierüber sind von Poggendorff[1]) angestellt. Poggendorff bestimmte nach der Ohm'schen Methode unter Einschaltung einer Sinusbussole und zweier verschiedener Widerstände die elektromotorische Kraft E einer Batterie von zwei Grove'schen Elementen, und ebenso die elektromotorische Kraft $E - p$, als in den Schliessungskreis ein aus zwei, je $2^1/_2$ Zoll tief in verdünnte Schwefelsäure eintauchenden Platinplatten bestehendes Voltameter eingeschaltet war. Es wurde hierbei die Stromstärke sehr gross genommen, so dass bei Einschaltung der zwei Widerstände die Polarisation constant auf ihrem Maximum blieb. Nachher wurde bei Einschaltung grösserer Widerstände die Stromintensität gemessen, und nach Bestimmung der unveränderlichen Widerstände hieraus der Werth $E - p$ und p berechnet. So ergab sich z. B.:

$E = 46{,}69$

i =	12,79	10,80	7,61	4,83	2,82	1,55	0,80
p =	28,18	28,19	27,92	27,53	27,03	26,53	25,41
$p_{(ber)}$	28,36	28,34	28,28	28,02	27,36	26,32	25,40

Als Einheit der Stromstärke i ist die Intensität des Stromes genommen, der in einer Minute $1^{\text{Cubcent.}}$ Knallgas im Voltameter entwickelt. Die berechneten Werthe entsprechen der von Crova[2]) aufgestellten Formel:

$$p = 28{,}36 - 4{,}56 . e^{-0{,}146\, I},$$

in welcher die Stromintensität I auf eine Einheit der Stromstärke bezogen ist, durch welche in einer Stunde $9^{\text{mllgr.}}$ Wasser zersetzt werden. Um die oben gegebenen Werthe i auf letztere Einheit zu reduciren, müssen sie mit 3,7 multiplicirt werden.

471 Dieselbe Zunahme der Polarisation bis zu einem Maximum ist von Crova (l. c.) beobachtet worden, indem er zuerst den Strom einer Säule von 3 bis 4 Daniell'schen oder 3 Grove'schen Elementen durch ein Voltameter und eine Sinusbussole leitete und sodann das Voltameter durch einen Drath von einem solchen Widerstande ersetzte, dass die Stromintensität dieselbe wurde, wie vorher. Ist der unveränderliche Widerstand der Säule R, ihre elektromotorische Kraft E, ist der Widerstand des Voltameters ϱ und die Polarisation p, so ist hiernach:

---

[1]) Poggendorff, Pogg. Ann. Bd. LXVII, S. 531. 1864*. — [2]) Crova, Ann. de Chem. et de Phys. [3] T. LXVIII, p. 413. 1863*.

$$\frac{E}{R + r} = \frac{E - p}{R + \varrho},$$

also:

$$p = E\frac{r - \varrho}{R + r}.$$

Der Werth R konnte bestimmt werden, indem in den Stromkreis der Kette verschiedene (in Siemens'schen Einheiten gemessene) Widerstände r eingefügt und die Intensitäten gemessen wurden; der Werth ϱ wurde bestimmt, indem die Elektroden des Voltameters, welche die Form von flachen Platinspiralen hatten und sich in möglichst calibrischen, in die Säure eingesetzten verticalen Glasröhren bewegten, entweder ganz aneinander gebracht oder auf verschiedene Höhen in den Glasröhren gehoben wurden, und jedesmal durch Einschaltung von Widerständen die Stromintensität auf den früheren Werth gebracht wurde.

Setzt man die elektromotorische Kraft des Daniell'schen Elementes Kupfer, Kupfervitriol, Kochsalzlösung, amalgamirtes Zink gleich D (die des Grove'schen gleich 1,78 D), so ist nach drei Versuchsreihen die Polarisation wiederum durch die Formel:

$$p = (A - B^{-\alpha I})\,D$$

darzustellen, wo A im Mittel gleich 2,56 ist, B zwischen 0,24 und 0,49 variirt. Der Werth α schwankt zwischen 2,01 und 31,85. Es würde also die Polarisation von einem bestimmten Werthe A an bis zu einem Maximum nach dem Gesetz einer logarithmischen Curve ansteigen, wie dies auch aus Poggendorff's Versuchen hervorgeht. Das Minimum der Polarisation würde sich für $I = 0$ zu etwa 2,2 D ergeben. Es wird hiernach bei zunehmender elektromotorischer Kraft der den polarisirenden Strom befördernden Säule die Polarisation immer der elektromotorischen Kraft der Säule gleich sein, und im Schliessungskreise kein Strom auftreten, bis letztere etwa den Werth 2,2 D erhält. Wird dann die elektromotorische Kraft noch verstärkt, so entsteht ein Strom, mit dessen Intensität die Polarisation ziemlich schnell bis zu dem Maximum $p = 2{,}56\,D$ für $I = \infty$ ansteigt. Analoge Resultate hat Crova erhalten, als er durch ein Zahnradsystem das Voltameter abwechselnd in den eine Sinusbussole enthaltenden Schliessungskreis der polarisirenden Säule einschaltete und dann mit einer zweiten strommessenden Sinusbussole verband.

Dasselbe Gesetz muss dann auch die directe Abhängigkeit der Polarisation von der Stromesdichtigkeit angeben. Man erhielte die analogen Resultate, wenn man dieselbe, statt durch Veränderung der Intensität des polarisirenden Stromes, durch Aenderung der Oberfläche der Elektroden grösser oder kleiner machte.

472 Die genauere Bestimmung des Maximums der Polarisation an Platinelektroden in verdünnter Schwefelsäure ist von verschiedenen Physikern ausgeführt worden:

1) Wheatstone[1]) schaltete 3 bis 6 Daniell'sche Elemente mit einem Voltameter in einen Schliessungskreis und bestimmte so nach seiner Methode die Polarisation (§. 464 und 233).

Man muss hierbei wenigstens drei Daniell'sche Elemente anwenden, damit die Polarisation ihr Maximum erreicht. Es sei: die elektromotorische Kraft eines Elementes Kupfer, Kupfervitriol, Zinkamalgam, welche der eines Daniell'schen Elementes fast gleich ist (§. 248) $= D$, die der Polarisation des Elektroden des Wasserzersetzungsapparates $= p$. Dann ergab sich nach Wheatstone:

$$\begin{aligned} D &= 30 = 1\,D \\ 3\,D - p &= 21 = 3\,D - 69, \\ 4\,D - p &= 50 = 4\,D - 70, \\ 5\,D - p &= 79 = 5\,D - 71, \\ 6\,D - p &= 109 = 6\,D - 70. \end{aligned}$$

Demnach ist die elektromotorische Kraft der Polarisation p an beiden Platten des Wasserzersetzungsapparates zusammen:

$$p = \frac{70}{30}\,D = 2{,}33\,D,$$

also mehr als doppelt so gross wie die elektromotorische Kraft einer Wheatstone'schen Kette. — Daniell[2]) fand bei ähnlichen Versuchen, bei denen die Intensität des Stromes von 5 und 10 Daniell'schen Elementen nach Einschaltung eines Voltameters durch die in demselben entwickelte Gasmenge bestimmt wurde, durch Elimination der übrigen Constanten aus den gefundenen Werthen der jedesmaligen Intensität:

$$p = 2{,}857 \text{ bis } 2{,}49\,D.$$

Wurde eine andere Anzahl von Elementen als 5 und 10 eingefügt, so ergab sich die Gasmenge im Voltameter entsprechend den, aus den ersten zwei Beobachtungen abgeleiteten Werthen, wie nach den Versuchen von Lenz zu erwarten stand.

473 2) Buff[3]) hat denselben Werth bestimmt, indem er in den Stromkreis von drei Bunsen'schen Elementen, deren Widerstand und elektromotorische Kraft er vorher gemessen, erst a) eine Tangentenbussole, deren Widerstand gleichfalls vorher bestimmt war, allein und dann b) dieselbe und einen mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten Holzkasten einschaltete, in welchem zwei blanke Platinplatten als Elektroden einander gegenüberstanden. Der Widerstand der verdünnten Schwefelsäure war auch für sich bestimmt worden. Da man auf diese Weise den Gesammtwiderstand des jedesmaligen Schliessungskreises a und b kannte, so ergab sich durch

---

[1]) Wheatstone, Phil. Trans. 1843. T. II, p. 315*; Pogg. Ann. Bd. LXII, S. 521. 1844*. — [2]) Daniell, Phil. Trans. 1842. T. II, p. 145*; Pogg. Ann. Bd. LX, S. 387. 1843*. — [3]) Buff, Pogg. Ann. Bd. LXXIII, S. 500. 1848*.

obachtung der entsprechenden Ausschläge der Nadel der Tangenten-
ssole unmittelbar das Verhältniss der elektromotorischen Kraft der
larisation plus der der Bunsen'schen Elemente zu der der Bunsen'-
en Elemente allein. — Die elektromotorische Kraft eines Bunsen'schen
ementes B war gleich 7,134, die der Polarisation p gleich 11,3 bis 10,2
funden. Da die elektromotorische Kraft der Bunsen'schen Kette nach
iff's Versuchen $\frac{7,134}{4,207}$ von der der Daniell'schen D ist, so folgt:

$$p = 2,56\ D;$$

so nahe derselbe Werth wie bei den Versuchen von Wheatstone.

Bei Anwendung von nur zwei Bunsen'schen Elementen nahm die
olarisation etwas ab, was mit den Versuchen von Lenz übereinstimmt.

Nach der Methode von Wheatstone (§. 472. 1.) findet Buff[1]) unter
inschaltung von zwei bis fünf Bunsen'schen Elementen in einen Strom-
reis, der zugleich eine Tangentenbussole enthält und in den ein mit
erdünnter Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1,14 gefüllter Wasser-
ersetzungsapparat eingefügt ist, dessen Elektroden aus zwei, nicht ganz
$^{1}/_{10}$ mm dicken, in Glasröhren eingeschmolzenen Platindräthen bestanden,
ie Polarisation dieser sehr kleinen Platinoberfläche gleich 1,95 der
ektromotorischen Kraft der Bunsen'schen Kette, oder gleich:

$$\frac{7,134}{4,207} \cdot 1,95\ D = 3,31\ D,$$

so viel grösser, als bei grossen Elektroden.

3) Mittelst der Ohm'schen Methode (§ 231) fand Poggendorff[2])
s Maximum der Polarisation zwischen blanken Platinplatten = 2,33
r Daniell'schen Kette.

Ueber die Polarisation der einzelnen Platinplatten des Vol- 474
meters sind gleichfalls Bestimmungen gemacht worden.

1) Verbindet man mittelst der Wippe den einen oder anderen der
den durch eine Säule polarisirten Platinstreifen mit einem in derselben
ıre stehenden reinen Platinstreifen, so zeigt sich nach Poggendorff[3])
· mit Sauerstoff beladene Streifen etwa ebenso stark negativ, wie der
; Wasserstoff beladene gegen den reinen Streifen positiv ist. Demnach
re die elektromotorische Kraft der beiden polarisirten Streifen fast
ich. Bezeichnen wir mit den Zeichen p_H und p_O die Polarisationen des
tins mit Wasserstoff und Sauerstoff, so wäre

$$p_H = p_O = \frac{2,33}{2}\ D = 1,16\ D.$$

[1]) Buff, Pogg. Ann. Bd. CXXX, S. 342. 1867*. — [2]) Poggendorff, Pogg.
n. Bd. LXX, S. 179. 1847*. — [3]) Poggendorff, l. c.

475 2) Svanberg[1]) hat dieselben Werthe auf einem Umwege bestimmt, der wegen seiner allgemeinen Anwendbarkeit erwähnenswerth ist.

Drei Daniell'sche Elemente, deren elektromotorische Kraft D gleich 14,7 bis 16,7 bestimmt worden war, wurden zuerst durch einen Zersetzungsapparat, Fig. 209, geschlossen, bestehend aus einem Glase voll Zinkvitriollösung, in dem zwei in einander gesetzte, mit verdünnter Schwefelsäure gefüllte Cylinder von porösem Thon standen. Es wurde so die Mischung der Schwefelsäure im inneren Cylinder mit der Zinkvitriollösung im Glase verhindert. Es wurde nun 1) der positive Pol der Daniell'schen Säule mit einer im Zinkvitriol stehenden Zinkplatte, der negative Pol mit einer in der Schwefelsäure stehenden Platinplatte verbunden. Hierbei konnte sich kein Sauerstoff auf der Zinkplatte abscheiden, da derselbe zur Oxydation derselben verwendet wurde, und es subtrahirte sich von der elektromotorischen Kraft der drei Daniell'schen Ketten nur die Polarisation p_H der Platinplatte in der Schwefelsäure durch Wasserstoff und addirte sich die elektromotorische Kraft der Zerlegungszelle: Pt | HSO_4 + $ZkSO_4$ | Zk. Dieselbe werde mit (Pt | Zk) bezeichnet. Durch Anwendung der Wheatstone'schen Methode ergab sich die elektromotorische Kraft dieser Combination: $3\,D + (Pt \mid Zk) - p_H$, oder nach Abzug von 3 D:

Fig. 209.



$$-(Pt \mid Zk) + p_H = 3{,}09 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 1.$$

Es wurde 2) die Zinkplatte und Zinkvitriollösung durch eine Kupferplatte in Kupfervitriollösung ersetzt, die Kupferplatte mit dem negativen, die Platinplatte mit dem positiven Pole der Säule verbunden. Hierbei wurde der am Kupfer auftretende Wasserstoff zur Abscheidung von Kupfer verwendet, und es bleibt nur die Polarisation p_O der Platinplatte durch Sauerstoff.

Die gesammte elektromotorische Kraft der Combination ist:

$$3\,D + (Pt \mid Cu) - p_O.$$

Dieselbe wurde wiederum nach der Wheatstone'schen Methode bestimmt und ergab nach Abzug von 3 D:

$$(Cu \mid Pt) - p_O = 23{,}23 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 2.$$

Die Gleichungen 2 von 1 subtrahirt geben:

$$p_H + p_O - (Cu \mid Pt + Pt \mid Zk) = 20{,}14 \quad . \quad . \quad . \quad 3.$$

Die elektromotorische Kraft (Cu | Pt + Pt | Zk) ist die von Kupfer in Kupfervitriollösung gegen Zink in Zinkvitriollösung, welche direct gleich 15,45 bestimmt wurde. So folgt:

$$p_H + p_O = 35{,}59 = 2{,}14\,D \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 4.$$

[1]) Svanberg, Pogg. Ann. Bd. LXXIII, S. 301. 1848*.

e directe Einschaltung eines Zersetzungsapparates voll Schwefelsäure
ischen Platinplatten in den Kreis von vier Daniell'schen Elementen
gab bei Bestimmung der elektromotorischen Kraft nach Abzug von
D:

$$p_H + p_O = 35,61 = 2,42 \text{ D}.$$

Nach Wheatstone ist die oben erwähnte elektromotorische Kraft
k | Pt) etwa $= {}^4/_3$ (Zk | Cu). Es war ferner (Zk | Cu) = 15,45 gefunden, also:

$$(\text{Zk} \mid \text{Pt}) = 20,60, \ (\text{Cu} \mid \text{Pt}) = 6,15.$$

Setzt man diese Werthe in die oben erhaltenen Gleichungen 1 und 2

$$-(\text{Pt} \mid \text{Zk}) + p_H = 3,09, \quad (\text{Cu} \mid \text{Pt}) - p_O = 23,23$$

n, so folgt:

$$p_H = 17,51 = 1,184 \text{ D}$$
$$p_O = 17,08 = 1,182 \text{ D}.$$

Benutzt man richtiger die direct von Beetz nach der Compensationsmethode bestimmten Werthe

$$(\text{Cu} \mid \text{Pt}) = 5,30, \qquad (\text{Zk} \mid \text{Pt}) = 20,83,$$

ergiebt sich beim Einsetzen in die Gleichungen 1 und 2:

$$p_H = 17,74 = 1,15 \text{ D}$$
$$p_O = 17,93 = 1,16 \text{ D}$$

d

$$p_H + p_O = 35,67 = 2,31 \text{ D}$$ [1]).

3) Auch Beetz (l. c.) hat die Polarisation einer Platinelektrode durch Wasserstoff bestimmt, indem er nach der Wheatstone'schen Methode elektromotorische Kraft einer Grove'schen Kette *G* erst für sich allein stimmte, und sodann, nachdem in ihren Stromkreis ein Zersetzungsparat eingeschaltet war, der durch eine Thonwand getheilt war. Er thielt an der Platinelektrode verdünnte Schwefelsäure, an der Zinkelekde Zinkvitriollösung. An letzterer entstand also keine Polarisation. ergab sich im Mittel, nach Subtraction der elektromotorischen Kraft $\text{Zk} \mid \text{ZkSO}_4 \mid \text{HSO}_4 \mid \text{Pt}$ oder $\text{Zk} \mid \text{HSO}_4 \mid \text{Pt}$, 476

nn die elektromotorische Kraft der Daniell'schen Kette $\text{D} = \frac{100}{178}\text{ G}$
setzt wird:

$$p_H = \frac{24,39}{37,26}\text{ G} = 1,15 \text{ D}.$$

4) Gaugain [2]) stellt in ein Glas einen Thoncylinder, füllt dasselbe it verdünnter Schwefelsäure (${}^1/_9$) und senkt in den äusseren Raum zwei it den Polen einer Säule verbundene Platinbleche. Nach der Loslösung 477

---

1) Beetz, Pogg. Ann. Bd. LXXVIII, S. 41. 1849*. — 2) Gaugain, Compt. nd. T. LXV, p. 462. 1867*.

von der Säule wurde das eine oder andere derselben mit einem in dem Thoncylinder stehenden, nicht polarisirten Platinblech combinirt und so nach der Methode von J. Regnauld (§. 235) einer Thermosäule entgegengestellt. Ist die elektromotorische Kraft eines Elementes derselben (Bi — Cu), dessen Löthstellen auf 0 und 100° erhalten sind, gleich Eins, so ist die Polarisation:

	(Bi — Cu) = 1	D = 100
der positiven Elektrode	193	108,4
der negativen Elektrode	157	88,2
beider zusammen	350	196,6

Letztere Zahl erhielt Gaugain[1]) auch bei directer Entgegenstellung eines polarisirten Voltameters und der Thermosäule. Wahrscheinlich war hier das Maximum der Polarisation noch nicht erreicht.

Aenderungen der Concentration der verdünnten Schwefelsäure ändern die Kraft der Polarisation nur wenig. Nur bei sehr starker Verdünnung wird die Polarisation durch den Wasserstoff kleiner. In reinem Wasser ist die Polarisation nach Gaugain:

	(Bi — Cu) = 1	D = 100
der positiven Elektrode	193	108,4
der negativen Elektrode	243	136,5
beider zusammen . .	436	244,9

478 5) Raoult[2]) fügte durch einen, vermittelst eines excentrisch rotirenden Glasstabes zwischen zwei Platindräthen in Oscillationen versetzten, dritten Platindrath abwechselnd eine Platinplatte so in einen Stromkreis ein, dass an ihr in verdünnter Schwefelsäure das eine oder andere Gas elektrolytisch entwickelt wurde, und sodann in einen zweiten Stromkreis, in welchem sie mit einer zweiten, in derselben oder in einer anderen Flüssigkeit stehenden frischen Platte desselben oder eines anderen Metalles verbunden war. Die elektromotorische Kraft der Polarisation wurde in diesem zweiten Kreise mit der einer Daniell'schen Kette, Kupfer, Kupfervitriol, Zinkvitriol, Zink (D = 100) mittelst der Oppositionsmethode verglichen. Die Intensität des polarisirenden Stromes war so gross, dass das Maximum der Polarisation erreicht war. Die Umschaltungen erfolgten in kürzerer Zeit als in $^1/_{150}$ Secunde, so dass sich die Polarisation während dieser Zeit sehr wenig änderte. So ergab sich die elektromotorische Kraft (D = 100):

Platin mit Wasserstoff in Schwefelsäure $^1/_{10}$; Kupfer in Kupfervitriol	= — 44
Platin mit Sauerstoff in Schwefelsäure $^1/_{10}$; Kupfer in Kupfervitriol	+ 165
also: Platin mit Wasserstoff gegen Platin mit Sauerstoff . .	+ 209

[1]) Gaugain, Compt. Rend. T. XLI, p. 1166. 1855*. — [2]) Raoult, Ann. de Chim. et Phys. [4] T. II, p. 365. 1864* u. flgde.

Bei Gegenüberstellung einer in verdünnter Schwefelsäure ($^1/_{10}$) mit Sauerstoff und mit Wasserstoff polarisirten Platinplatte gegen eine frische in derselben Flüssigkeit fand Raoult $p_o = 115$, $p_h = 95$.

Stellen wir die bisher gefundenen Resultate über das Polarisationsmaximum blanker Platinplatten in verdünnter Schwefelsäure zusammen, so ergiebt sich, wenn die elektromotorische Kraft des Daniell'schen Elementes $D = 1$ ist: 479

	Gesammte Polarisation beider Elektroden.	Polarisation durch Wasserstoff allein.	Polarisation durch Sauerstoff allein.
Nach Wheatstone	2,33	—	—
„ Buff	2,56	—	—
„ Svanberg . .	2,31	1,15	1,16
„ Poggendorff	2,33	1,16	1,16
„ Beetz . . .	—	1,15	—
„ Gaugain . .	1,97	1,08	0,88
„ Raoult . . .	2,09	0,95	1,15

Die letzten zwei Bestimmungen sind wahrscheinlich etwas zu niedrig.

Die Polarisation von platinirten Platinplatten ist bedeutend geringer als die von blanken Platinplatten. Poggendorff[1]) bestimmte die Grösse derselben, indem er in einen Schliessungskreis eine Säule und ein Voltameter mit blanken oder platinirten Platten, oder auch die Säule für sich einfügte, und durch Verstellung des zugleich eingeschalteten Rheostaten die an einer Sinusbussole gemessene Intensität des Stromes auf verschiedene Grössen brachte. Die letztere war stets so gross, dass die Polarisation im Maximum war. Es berechnet sich die Polarisation der platinirten Platten gleich 32,98 bis 33,39, wenn die elektromotorische Kraft der Grove'schen Kette gleich 32 ist. Die Polarisation von blanken Platten wurde zu 38,21 bis 41,7 gefunden. Ist also D die elektromotorische Kraft der Daniell'schen Kette, so ist: 480

die Polarisation der blanken Platten . . 2,12 bis 2,32 D,
„ „ „ platinirten Platten . 1,83 bis 1,85 D.

Um die Polarisation der einzelnen Platten durch Wasserstoff und Sauerstoff zu erhalten, schaltete Poggendorff verschiedene Platinpaare, aus blanken und platinirten, oder nur blanken oder nur platinirten Platten in den Stromkreis des Grove'schen Elementes ein und bestimmte

[1]) Poggendorff, Pogg. Ann. Bd. LXX, S. 177. 1847*.

wie oben die elektromotorische Kraft. Durch Combination der Resultate der verschiedenen Versuche ergab sich, dass im Allgemeinen für grössere Stromstärken die Polarisation der mit Sauerstoff und Wasserstoff beladenen platinirten Platten ziemlich gleich viel kleiner ist, als die der blanken Platten; bei geringeren Stromstärken durch das Platiniren aber namentlich die Polarisation durch den Wasserstoff verringert wird.

Diese Erscheinung scheint durch die besonders starke Absorption des Wasserstoffs durch die platinirten Platten bedingt zu sein.

Entsprechend diesen Angaben über die Polarisation der platinirten Platten zeigt sich deutlich bei Verbindung einer mit Sauerstoff oder Wasserstoff beladenen platinirten Platinplatte mit einer ebenso beladenen blanken ein Uebergewicht zu Gunsten der letzteren.

481 Ungeachtet dieses Verhaltens giebt indess eine Säule, die aus Voltametern mit platinirten Platinplatten zusammengesetzt ist, nachdem ihre Platinplatten durch Hindurchleiten eines primären Stromes polarisirt sind, in einem in ihren Stromkreis eingeschlossenen Wasserzersetzungsapparat eine grössere Menge Gas, als eine gleiche Säule aus Voltametern mit blanken Platinplatten. Zugleich ist der Strom der ersteren Säule viel andauernder als der der letzteren. — Werden die platinirten Platten geglüht, so verschwindet ein Theil ihrer kräftigen Wirkung.

Auf diese Weise fand Poggendorff[1]), als er je zwei Voltameter in der früher beschriebenen Art vermittelst seiner Wippe abwechselnd mit einem Grove'schen Element und dann mit einem fünften Voltameter verband, die in 5 Minuten in letzterem entwickelten Gasmengen in Cubikcentimetern:

	CC.
Die zwei Voltameter mit blanken Platinplatten . .	1
Die mit dem — Pol der Grove'schen Kette verbundenen Platten der zwei Voltameter platinirt, die anderen blank	1,5
Die mit dem + Pol der Grove'schen Kette verbundenen Platten platinirt, die anderen blank . .	13 — 14
Beide Platten platinirt	ebenso.
Beide Platten platinirt, die mit dem + Pol der Grove'schen Kette verbundenen Platten geglüht . .	9
Ebenso, aber die mit dem — Pol der Grove'schen Kette verbundenen Platten geglüht	13,5

Das Platiniren wirkt also namentlich günstig an den mit dem positiven Pol der Grove'schen Kette verbundenen, also mit Sauerstoff beladenen Platten.

---

1) Poggendorff, Pogg. Ann. Bd. LXI, S. 595. 1844*.

Der Hauptgrund dieser scheinbar mit den anfänglichen Erfahrungen n Widerspruch stehenden Erscheinung ist folgender:

Werden nach der Polarisation der Platinplatten die polarisirten Vol-ameter mit einem frischen verbunden, so erscheint durch den entstehen-en Strom auch in den polarisirten Voltametern an den einen Platinplat-en H derselben, an welchen durch den primären Strom Wasserstoff ab-eschieden war, Sauerstoffgas, an den durch den primären Strom mit auerstoff beladenen Platten O aber Wasserstoff. — Das Wasserstoffgas n den Platten O sammelt sich an denselben und hebt dadurch die po-arisirende Wirkung des um sie angesammelten Sauerstoffs auf. An den latinirten Platten wird es indess durch die katalytische Wirkung des auf hnen abgeschiedenen Platins sogleich mit dem einen Theil des schon da-elbst vorhandenen Sauerstoffs vereint, und so seine polarisirende Thätig-eit vernichtet. Der Sauerstoff, welcher analog durch den Polarisations-trom an den Platten H erscheint, ist im Moment der Ausscheidung ozo-isirt. Daher verbindet er sich schon ohne die starke katalytische Virkung des platinirten Platins mit dem an den Platten H primär aus-eschiedenen Wasserstoff. — Es können daher diese Platinplatten blank elassen oder geglüht werden, ohne die Wirkung wesentlich zu beeinträch-gen. — Eine ähnliche Erfahrung kann man auch an der Gassäule achen.

Bei sehr starker Intensität des Polarisationsstromes der polarisirten oltameter, also bei Einschaltung eines sehr geringen Widerstandes in ren Stromkreis, ist die Wirkung der platinirten Platten nicht so bedeu-nd, weil sich dann in kurzer Zeit durch den Polarisationsstrom sehr viel 'asserstoff auf der primär mit Sauerstoff beladenen Platte absondert nd auch platinirtes Platin in einer gegebenen Zeit nur eine bestimmte uantität Wasserstoff und Sauerstoff zur Verbindung veranlassen kann.

482 Da die elektromotorische Kraft der Polarisation blanker Platinplat-n in verdünnter Schwefelsäure ($p = 2{,}3\ D$) grösser ist als die elek-omotorische Kraft eines Grove'schen, und mehr als doppelt so gross die eines Daniell'schen Elementes, so kann durch ein Grove'sches er zwei Daniell'sche Elemente zwischen blanken Platinplatten kaum asser zersetzt werden, indem die entstehende Polarisation bald die ur-üngliche elektromotorische Kraft aufhebt. — Setzt man den Wasser-setzungsapparat unter die Luftpumpe, so erscheinen wohl auf einen oment die Gase an den Elektroden wieder, indess dauert die sichtbare rsetzung nicht lange.

Da aber die Polarisation von der Intensität des sie erzeugenden omes abhängig ist, so erreicht häufig bei Anwendung von nur einem ove'schen Element die Polarisation nicht ganz die Grösse der elek-omotorischen Kraft des letzteren, und man beobachtet noch eine sehr ringe sichtbare Wasserzersetzung. Nach Poggendorff muss indess

hierzu die elektromotorische Kraft des Elementes wenigstens $1^2/_3$ von der des Daniell'schen Elementes sein[1]).

483 Alle Ursachen, welche das eine oder andere der polarisirenden Gase eines Voltameters fortschaffen, vermehren die Intensität des Stromes und die Wasserzersetzung in demselben, indem sich dadurch die elektromotorische Kraft der Polarisation auf die Hälfte reducirt.

Werden z. B. bei der Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure oder Wasser als Elektroden Platinbleche genommen, welche mit Bleisuperoxyd überzogen oder in eine starke Lösung von Chromsäure getaucht sind, oder wird die Flüssigkeit des Wasserzersetzungsapparates mit Chromsäure, übermangansaurem Kali, Kupfervitriol, Blei- und Silbersalzen versetzt[2]), so erscheint in allen diesen Fällen der polarisirende Wasserstoff nicht, und die Sauerstoffmenge an der positiven Elektrode wird (auch abgesehen von der Aenderung der Leitungsfähigkeit der Lösung) grösser. — Dasselbe geschieht, wenn man als negative Elektrode im Voltameter einen Platinschwamm anwendet, der vorher als positive Elektrode gedient hat und dadurch in seinen Poren Sauerstoff enthält, oder auch durch Einsenken in Sauerstoffgas mit diesem Gase beladen ist; ebenso wenn die negative Platinelektrode in Chlor- oder Bromgas getaucht ist, oder dem elektrolysirten Wasser Chlor- oder Bromwasser zugesetzt ist. Hieraus erklärt sich wohl auch die scheinbar bedeutend bessere Leitungsfähigkeit des chlor- und bromhaltigen Wassers gegenüber dem reinen Wasser[3]).

Bedient man sich umgekehrt in einem Voltameter als positiver Elektrode eines mit Ameisensäure, Aether, Weingeist, oder einer andern leicht oxydirbaren Flüssigkeit getränkten Platinschwammes, so wird dadurch der polarisirende Sauerstoff fortgeschafft, und die Wasserstoffmenge, welche in einer bestimmten Zeit im Voltameter entwickelt wird, ist grösser.

484 Kehrt man den Strom einer Säule, welche in einem Voltameter zwischen Platinplatten Wasser zersetzt hat, und deren Strom durch die Wirkung der Polarisation aufgehört hat, die Elektrolyse des Wassers zu bewirken, plötzlich um, so erscheint die Wasserzersetzung von Neuem[4]), da sich nun der Polarisationsstrom zu dem Strom der Säule addirt. Dies dauert so lange, bis sich allmählich die polarisirenden Gase mit einem Theil der an den Elektroden des Voltameters neu gebildeten Gase verbunden haben und eine neue, der ersten entgegengesetzte Polarisation eingetreten ist. Durch wiederholtes rechtzeitiges Umwechseln der Stromesrichtung erhält man auf diese Weise viel mehr Gas, als wenn man die Stromesrichtung ungeändert lässt.

---

[1]) Poggendorff, Pogg. Ann. Bd. LXX, S. 180. 1847*. — [2]) Schönbein, Pogg. Ann. Bd. LVII, S. 35. 1842*. — [3]) De la Rive, Ann. de Chim. et de Phys. T. XXXV. p. 161. 1827*. — [4]) Grove, Phil. Mag. Bd. XXIII, S. 443. 1843*.

Ladet man durch die Wippe in der §. 467 beschriebenen Art zwei 485
asserzersetzungsapparate [1]), welche Elektroden von verschiedenem
etall besitzen, und verbindet sie sodann durch Umschlagen der Wippe
ntgegengesetzt mit einander, während zugleich in ihren Stromkreis ein
alvanometer eingeschaltet ist, so kann man aus der Richtung des Stro-
es die Reihefolge der Polarisirbarkeit der verschiedenen Elektroden
estimmen.

Danach würden in verdünnter Schwefelsäure absteigend schwächer
larisirt:

Blankes Platin. Platinirtes Platin. Kupfer. Eisen. Zink.

Diese Abnahme der Polarisation hatte sich schon bei den Versuchen
n Ritter (§. 444), so wie bei den verschiedenen Beobachtungen über
n sogenannten Uebergangswiderstand (§. 445, 454 u. flgde.) gezeigt.

Der Grund hiervon liegt hauptsächlich in der stärkeren Absorption
s an der positiven Elektrode erscheinenden ozonisirten Sauerstoffs durch
oxydirbaren Metalle und die dadurch erfolgte Aufhebung der Pola-
ation an jener Elektrode; ferner aber auch in der verschieden star-
n Anziehungskraft der verschiedenen Metalle gegen die Gase, welche
ch die von Beetz gefundenen Unterschiede der elektromotorischen
äfte der Gase in der Gassäule bei Anwendung verschiedener Metalle
derselben bedingt (vergl. §. 262).

Einige quantitative Bestimmungen in dieser Beziehung sind folgende: 486

1) Mit Hülfe einer Wippe fand Poggendorff [2]) die Polarisa-
n einer Zinkplatte durch Wasserstoff in verdünnter Schwefelsäure
ich $\frac{4{,}98 \text{ bis } 5{,}36}{23{,}4}$ von der elektromotorischen Kraft des Grove'schen,
er etwa 0,37 von der des Daniell'schen Elementes.

2) Svanberg beobachtete das Maximum der Polarisation für blanke
d rauhe, mit körnigem Kupfer auf galvanoplastischem Wege überzogene
ipferplatten in verdünnter Schwefelsäure unter Anwendung der Wheat-
ne'schen Methode [3]).

Ist die elektromotorische Kraft der Daniell'schen Kette	$D = 14{,}7$ bis $16{,}7$
so ist	
die Polarisation von Kupferplatten mit blanker Oberfläche	$12{,}47 = 0{,}79\ D$
die Polarisation von Kupferplatten mit körniger Oberfläche . . .	$8{,}24 = 0{,}52\ D.$

Entsprechend den Versuchen mit Platinelektroden ist also die Pola-
ation auch auf rauhen Kupferplatten kleiner als auf blanken. — Dieses

[1]) Poggendorff, Pogg. Ann. Bd. LXI, S. 617. 1844*. — [2]) Poggendorff, Pogg.
. Bd. LXVII, S. 532. 1846*. — [3]) Svanberg, Pogg. Ann. Bd. LXXIII, S. 304. 1848*.

Resultat ergiebt sich auch schon aus den Versuchen von Poggendor über den Uebergangswiderstand (§. 458).

3) Mit Anwendung derselben Methode fand Buff[1]) folgende Wert der Polarisation, bei denen die elektromotorische Kraft der Bunsen schen Kette = 7,134, oder die der Daniell'schen $D = 4{,}207$ zu Gru gelegt ist:

	$D = 4{,}207$	$D = 100$
1. Amalgamirte Zinkplatten in verd. Schwefelsäure	0,85	20,2
2. Amalgamirte Zinkplatten in Zinkvitriollösung	0,46	19,9
3. Kupferplatten in Kupfervitriollösung	0,22	5,23
4. Positive Kupferplatte in verdünnter Schwefelsäure, negative Kupferplatte in Kupfervitriollösung.	0	0
5. Positive Zinkplatte in verdünnter Schwefelsäure, negative Zinkplatte in Zinkvitriollösung.	0,17—0,32	4,04—7,61

Bei den Versuchen 1) und 2) wurde der Sauerstoff vollständig der positiven Zinkplatte verzehrt, und es blieb nur die Polarisation d den Wasserstoff. — Beim Versuche 3) addirt sich auch noch die ele motorische Kraft der abgeschiedenen Säure zu der der Gase.

Bei den Versuchen 4) und 5) überwog die Polarisation völli geringen elektromotorischen Kräfte der dem Strom der Bunsen's Säule ausgesetzten Combinationen.

4) Raoult hat mittelst der §. 477 citirten Methode folgende the erhalten ($D = 100$):

	p
Platin mit Wasserstoff . .	95
Gold	99
Kupfer	42
Quecksilber	109 [2]).

Bei anderen Versuchen stellte Raoult einer negativen Elektrod Kupfer in Kupfervitriollösung positive Elektroden von verschiedenen in verdünnter Schwefelsäure gegenüber, polarisirte die Elektroden einen starken Strom und bestimmte die elektromotorische Kraft d polarisirten Elementes nach der citirten Methode. Aus der Diff

[1]) Buff, Pogg. Ann. Bd. LXXIII, S. 497. 1848*. — [2]) Nach Crova wür Quecksilber durch hindurchgeleitetes gewöhnliches Wasserstoffgas nicht, durch ele tisch an demselben entwickeltes, namentlich bei — 20°, schwach positiv pola Crova, Mondes T. V. p. 210. Fortschritte der Phys. 1864. S. 480*.

·bei erhaltenen Werthe und der früher erhaltenen Polarisation p_0
tins mit Sauerstoff (115) kann man die Polarisation der anderen
erstoff beladenen Elektroden bestimmen. So ergab sich ($D = 100$)

| HSO_4 | $CuSO_4$ | Cu = 165, also Platin mit Sauerstoff 115
| HSO_4 | $CuSO_4$ | Cu = 170 „ Gold „ „ 120
e_o | HSO_4 | $CuSO_4$ | Cu = 160 „ Gaskohle . . . . 110.

ıit[1]) hat mittelst des Thomson'schen Quadrantelektrometers die 487
ootorische Kraft der Polarisation gemessen. Eine Batterie
rch eine schmale Rinne voll Wasser (oder eine feuchte Schnur)
ısen, in der sich zwei Metallplatten befanden, die durch eine Wippe
ı Quadrantelektrometer verbunden wurden. Gleichzeitig verband
ıpe eine zweite galvanische Säule mit einem Voltameter. Wurde
ıpe umgeschlagen, so wurden diese Verbindungen unterbrochen
ɜ Voltameter mit dem Elektrometer verbunden. Die Platten in
sserrinne wurden so lange verschoben, bis hierbei der Ausschlag
ctrometers sich nicht änderte, also die Potentialdifferenz der Plat-
elektromotorischen Kraft des Voltameters gleich war. Bei Um-
ɽ der Verbindung der polarisirenden Säule mit dem Voltame-
Bestimmung des gleichen Werthes kann man aus der Summe bei-
esungen die Polarisation bestimmen. Wird eine Daniell'sche
rect mit dem Elektrometer verbunden, so kann man die Polarisa-
absolutem Maass messen. So fand Tait die Polarisation p von

te mit Sauerstoff	Platte mit Wasserstoff	p	Zahl der Elemente der polarisirenden Säule
h geglühtes Platin	Platin . .	1,64—2,30 D	1—8
ı	Palladium .	1,50—1,85	1—4
lium	Platin . .	1,60—1,91	1—4
ı	Eisen . .	2,16	3
. . . .	Platin . .	0	3
. . . .	Eisen . .	0	3
inium	Aluminium	1,09—5,20	1—6

:zte Polarisation ändert sich sehr schnell.

Nach Wild ergiebt sich aus Neumann's Versuchen nach der 488
ɔeschriebenen Methode, wenn die elektromotorische Kraft eines
l'schen Elementes gleich $D = 31$:

---

[1]) ıit, Phil. Mag. [4] Vol. XXXVIII, p. 243. 1869*.

	Polarisation.	Uebergangswiderstand
Kupferelektroden in concentrirter Kupfervitriollösung	**0,416 = 0,0117 D**	**2,4**
Zinkelektroden in verdünnter Schwefelsäure und Zinkvitriollösung.	**19—20 = 0,53—0,56 D**	**4**
Kupferelektroden in verdünnter Schwefelsäure	**16—19 = 0,45—0,54 D**	**0,7**

Die Polarisation war wenig veränderlich mit der Stromstärke. Der Uebergangswiderstand w indess entsprach der Formel:

$$w = a + \frac{b}{I},$$

wo a und b Constante sind.

Wild giebt bei seinem Referat über diese vorläufigen Versuche ...mann's nicht so weit die Details der Untersuchung an, dass man ... schliessen könnte, ob darauf Rücksicht genommen ist, dass, wie Pog...dorff gezeigt, schon während des Umschlagens der Wippe die Po...tion sich vermindert. In diesem Falle würde der Werth p zu klei... gefallen sein, und daher der Uebergangswiderstand w einen zu g... Werth annehmen. — Es lässt sich daher noch nicht bestimmen, ob de... wirklich der Stromintensität umgekehrt proportional zunimmt, un... halb nicht von einer Ablagerung von Oxyd u. s. f. herkommen kan...

489 Da bei Vertauschung der weniger oxydirbaren (Platin- oder ... Elektroden eines in den Stromkreis einer Säule eingeschalteten Vo...ters mit oxydirbareren Elektroden die Polarisation durch den Sau... abnimmt, so nimmt in demselben Grade die an einem in den S...sungskreis eingefügten Galvanometer zu messende Intensität des S... und die Wasserstoffentwickelung zu, die Sauerstoffentwickelung abe...

Ist z. B. die durch eine Sinusbussole gemessene Intensität ... Stromes gleich I, so ist die zugleich in einem, in seinen Kreis ...schlossenen und mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten Wasserzerset... apparat erzeugte Gasmenge m [2]):

Bei Anwendung von Elektroden	I	m
von Platin	29	0
„ Silber	175	0,3
„ Kupfer	233	12
„ Messing	524	19
„ Gussstahl	14666	34
„ Zinn	15959	36
„ Zink	47639	72.

[1]) Maréchaux, Gilb. Ann. Bd. XI, S. 126. 1802*. — [2]) Henrici, Pogg... Bd. LII, S. 391. 1841*.

Bestehen beide Elektroden aus verschiedenen Stoffen, und ist die elektrische Differenz derselben nicht sehr bedeutend, so dass sie gegen die elektromotorische Kraft der ursprünglichen Säule vernachlässigt werden kann, so ist die Quantität des im Wasserzersetzungsapparat erzeugten Gases und die Intensität des Stromes stets grösser, wenn die positive Elektrode oxydirbar ist, und so die Polarisation durch den Sauerstoff fortfällt.

So ergab sich die Gasmenge in einem mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten Voltameter[1]):

Die positive Elektrode.	Die negative Elektrode.	Cubikcentimeter.
Platin	Kupfer	0
Kupfer	Platin	13,3
Platin	Silber	0
Silber	Platin	1

Diesen Resultaten entspricht auch der folgende Versuch: De la Rive[2]) senkte in zwei mit verdünnter Säure gefüllte Gefässe resp. eine Zink- und eine Kupferplatte, welche mit den Enden des Drathes eines Galvanometers verbunden waren, und verband beide Gefässe nach einander durch Zwischenbogen von Platin, Silber, Kupfer, Zinn, Eisen, Zink. Dabei nahm die Polarisation immer mehr ab, und die Intensität des Stromes stieg. — Früher schloss man aus diesen Versuchen, dass ein oxydirbares Metall dem Uebergang des Stromes in eine Flüssigkeit geringeren Widerstand entgegensetzt, als ein schwerer oxydirbares.

490 Auch die Flüssigkeit, aus welcher sich die polarisirenden Gase Sauerstoff und Wasserstoff abscheiden, ist auf die Grösse der Polarisation von Einfluss. Als daher Poggendorff[3]) zwei mit verschiedenen Lösungen gefüllte Voltameter durch seine Wippe (§. 467) abwechselnd hinter einander in einen Stromkreis einschloss, und dann gegen einander verbunden in den Schliessungskreis eines Galvanometers einfügte, fand er, dass Eisenplatten in einer Lösung von 1 Thl. kohlensaurem Natron in 2 Thln. Wasser stärker als in Kalilauge polarisirt werden; auch Platinplatten in Kalilauge (1 KOHO in 2 Thln Wasser) stärker als in schwefelsaurem Wasser ($^1/_{100}$). — Buff (vergl. §. 485) fand ebenso die Polarisation von Platinplatten in Kalilauge = 3,33 D, während sie in verdünnter Schwefelsäure nur 2,56 D ist. — Bei Anwendung von Platinelektroden in verdünnter Salpetersäure wird ein grosser Theil des Wasserstoffs oxydirt, und es verschwindet seine polarisirende Wirkung, ebenso in Chromsäurelösung u. s. f. — In Lösungen von Salzen kommt dann zu der Polarisation durch die Gase auch die Polarisation durch die Abscheidung der Säure und des Alkalis.

---

1) Henrici, a. a. O. — 2) De la Rive, Bibl. univ. T. XL, p. 40. 1829*; Pogg. Ann. Bd. XV, S. 143*; Ann. de Chim. et de Phys. T. XXVIII, p. 213. 1825*. — 3) Poggendorff, Pogg. Ann. Bd. LXI, S. 619. 1844*.

Wurde der Strom einer starken Säule durch einen Zersetzungsapparat geleitet, und die eine Elektrode mit einer frischen, in derselben Lösung stehenden durch eine Wippe verbunden, und die elektromotorische Kraft p durch die Oppositionsmethode gemessen, so fand Raoult[1]) dieselbe ($D = 100$):

	p
Platinelektrode mit Sauerstoff in Schwefelsäure ($^1/_{10}$) . . .	115
„ „ „ „ Salpetersäure ($^1/_5$)	103
„ „ „ „ concentrirter Salpetersäure .	90
„ „ „ „ Kalilauge ($^1/_{12}$) . .	106
Negative Kupferelektrode in concentrirte Kupfervitriollösung	2,5
„ „ in verdünnter Kupfervitriollösung	5
„ Zinkelektrode in conc. salpeters. Zinkoxydlösung .	28
„ Platinelektrode in conc. Salpetersäure	10
„ „ in Salpetersäure ($^1/_5$)	30

In den zwei zuletzt angeführten Fällen wird also der elektrolytisch abgeschiedene Wasserstoff nicht völlig oxydirt. Ob die Polarisation in den vorhergehenden Fällen durch eine Abscheidung von Wasserstoff oder durch die Herstellung einer ganz oxydfreien Metalloberfläche auf der Elektrode bedingt ist, mag dahingestellt bleiben.

Bei abwechselnder Verbindung eines Voltameters mit verschiedenen Metallplatten und Lösungen mit einem Daniell'schen Element und dem Spiegelgalvanometer unter Einschaltung eines so grossen Widerstandes in den letzteren Schliessungskreis, dass die Ablenkungen des Magnetspiegels des Galvanometers den elektromotorischen Kräften im Voltameter entsprechen, fand Pearnell[2]), wenn die elektromotorische Kraft der Daniell'schen Kette $D = 1000$ gesetzt ist, die Polarisation in Lösungen von

	kohlensaurem Natron.	kohlensaurem Kali.	Natron.	Kali.	verdünnter Schwefelsäure.
Kupferplatten	853	883	867	896	772
Platinplatten	831	827	772	756	732
Palladiumplatten . . .	740	758	777	645	306

Blei-, Silber-, Zink-, Messing- und Zinnplatten geben in den alkalischen Lösungen viel geringere Wirkungen. Doppelt kohlensaure Lösungen wirkten ebenfalls schwächer. Sicherlich war hier das constante Maximum der Polarisation noch nicht erreicht.

490 a In verschieden concentrirten Lösungen ist die Polarisation ebenfalls verschieden. So fand Lenz (vergl. §. 460) bei gleicher Stromesdichtigkeit die Polarisation von Platinelektroden in verdünnter Schwefelsäure:

---

[1]) Raoult, Ann. de Chim. [4], T. II, p. 368 u. 370. 1864*. — [2]) Pearnell, Phil. Mag. [4] Vol. XXXIX, p. 52. 1870*.

Specif. Gewicht der verdünnten Schwefelsäure.	Polarisation.
1,055	14,584
1,050	14,322
1,015	13,356

Die Polarisation nimmt also mit der Concentration zu. Indess könnte lies Resultat auch durch eine Vergrösserung des an der positiven Elektrode durch Abscheidung von concentrirter Säure sich bildenden Uebergangswiderstandes bedingt sein.

Dass sich auch Metallplatten polarisiren, welche in die Erde gegraben sind und als Elektroden für einen Strom dienen, ist selbstverständlich. Die Erde verhält sich hierbei ganz wie ein feuchter Leiter [1]).

491 Ebenso wie bei den Lösungen der Salze kann auch bei der Elektrolyse erhitzter und geschmolzener Elektrolyte durch die Abscheidung ihrer Ionen eine Polarisation stattfinden. Dies hat Buff [2]) beim Glase gezeigt, welches sich beim Erhitzen zwischen Platinelektroden durch die Abscheidung von Kieselsäure und Sauerstoff einerseits und Metall andererseits polarisirt. Buff hat zugleich die Grösse der hierbei auftretenden elektromotorischen Kraft gemessen.

Durch ein innen und aussen mit Quecksilber umgebenes Reagirglas (vergl. §. 191) wurde bei verschiedenen Temperaturen nach einander der Strom von 3 und 4 Bunsen'schen Elementen geleitet, und die Stromintensität an dem ersten Ausschlag der Nadel eines gleichzeitig in den Stromkreis eingeschalteten Galvanometers gemessen. Der Widerstand der 3 und 4 Bunsen'schen Elemente konnte als verschwindend klein gegen den des Glases angenommen werden.

Ist die elektromotorische Kraft eines Bunsen'schen Elementes . . . . $= E$,
die elektromotorische Kraft der Polarisation des Glases . . . . $= p$,
der Widerstand des Glases . . . . $= R$,
die Intensität des Stromes bei Anwendung der 3 und 4 Bunsen'schen Elemente . . . . . $= I_3$ und I_4;

so hat man die beiden Gleichungen:

$$I_3 = \frac{3\,E - p}{R}, \qquad I_4 = \frac{4\,E - p}{R},$$

woraus sich ergiebt:

$$p = E\,\frac{(3\,I_4 - 4\,I_3)}{I_4 - I_3}.$$

Aus dieser Gleichung ergab sich die Polarisation des Glases bei verschiedenen Temperaturen:

[1]) Vergl. hierüber Dufour, Archives, Nouv. Sér. T. XXVI, p. 35. 1866*. — [2]) Buff, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XC, S. 264. 1854*.

Temperatur.	Polarisation.
205° C.	2,600 E.
250° C.	1,180 E.
350° C.	0,366 E.

Die Ladung nimmt also mit der Temperaturerhöhung ab.

Verbindet man das das Glas umgebende und in ihm befindliche Quecksilber nach dem Hindurchleiten des polarisirenden Stromes direct mit den Enden des Galvanometerdrathes, so nimmt die Intensität des dabei beobachteten Polarisationsstromes mit der Temperaturerhöhung zu, da die Leitungsfähigkeit des Glases schneller mit der Temperatur wächst, als die Polarisation abnimmt.

Selbst nach dem Erkalten des Glases, Reinigen desselben von Quecksilber, Abwaschen mit Salpetersäure und Trocknen über einer Spirituslampe zeigt dasselbe bei neuem Füllen mit Quecksilber. Verbinden des im Inneren und ausserhalb des Glases befindlichen Quecksilbers mit einem Galvanometer und Erwärmen einen Polarisationsstrom, so dass die durch den Strom im Glase abgeschiedenen elektromotorisch wirkenden Stoffe sehr hartnäckig daran haften.

2 Bei Anwendung von Flüssigkeiten, welche statt **Sauerstoff** und **Wasserstoff** andere **Gase an den Elektroden** absondern, z. B. von Chlorwasserstoffsäure zwischen Platin-, Silber- oder Golddräthen, werden beim Hindurchleiten von Strömen die Elektroden gleichfalls durch die gebildeten Gase polarisirt, nur in anderem Grade, wie durch jene Gase.

Beetz[1]) hat diese Polarisation für verschiedene Stoffe bestimmt[2]). — Es wurde die elektromotorische Kraft E einer Säule von 1 bis 3 Grove'schen Elementen mittelst der Wheatstone'schen Methode gemessen; sodann in den Stromkreis ein Zersetzungsapparat eingeschaltet, in welchem sich an der einen oder anderen Elektrode ein Gas entwickelte, und wiederum die elektromotorische Kraft E_1 bestimmt. Der Zersetzungsapparat bestand entweder aus einem Voltameter voll Schwefelsäure zwischen Platinplatten, oder aus einem selbst elektromotorisch wirkenden Elemente, welches aus zwei Metallen zusammengesetzt war, die in zwei durch eine Thonwand getrennten Flüssigkeiten standen. Im letzteren Falle musste die elektromotorische Kraft E_{II} der Zersetzungszelle nach der von Beetz gegebenen Tabelle (§. 253) bestimmt werden. Die elektromotorische Kraft der Polarisation p ergab sich:

$$p = E_I - (E + E_{II}).$$

Bezeichnen wir die Polarisation von Platin, Kupfer durch Chlor, Wasserstoff u. s. f. durch Pt_{cl}, Pt_{II}, Cu_{II} u. s. f., so stellen sich die von Beetz

1) Beetz, Pogg. Ann. Bd. XC, S. 42. 1853*. — 2) Die vielen ähnlichen Versuche von Lenz und Saweljew (Pogg. Ann. Bd. LXVII, S. 497. 1846*), deren Resultate wir schon §. 252 mitgetheilt haben, liefern leider wegen der Unreinheit der angewandten Lösungen (bleihaltiger Schwefelsäure, chlorwasserstoffhaltiger Salpetersäure) ungenaue Bestimmungen (Beetz, l. c.).

ltenen Resultate folgendermaassen zusammen. Wir citiren beispielse einige von demselben unmittelbar bei Anwendung der grössten kleinsten elektromotorischen Kräfte erhaltenen Werthe, und geben rt nur die Mittel. Alle elektromotorischen Kräfte sind zunächst auf einer Grove'schen Kette $G = 37,26$ bezogen.

1) Zwei Platinplatten in concentrirter Salzsäure. Die Polarisation $= Pt_H + Pt_{Cl}$.

Grove'sche Elemente.	$E.$	$E - p.$	$Pt_H + Pt_{Cl}.$
2	75,0	45,71	29,30
1	27,2	9,31	27,91
Mittel aus allen (6) Beobachtungen			28,83.

2) Die negative Platinelektrode des Zersetzungsapparates in concenrter Salzsäure, die positive Zinkelektrode in verdünnter Schwefelsäure. r Sauerstoff am Zink wird absorbirt, und die Polarisation ist $p = Pt_H$. elektromotorische Kraft E_{II} der Zersetzungszelle ist:

$$E_{II} = \mathrm{Pt} \mid \mathrm{ClH} \mid \mathrm{SO_3} \mid \mathrm{Zk} = 29,10.$$

$E.$	$E + E_{II} - p.$	$Pt_H.$
73,99	85,73	17,36
35,66	45,56	19,23
Mittel aus allen (5) Beobachtungen		19,08.

3) Negative Kupferelektrode des Zersetzungsapparates in Kupferiollösung, positive Platinelektrode in concentrirter Salzsäure. Die Posation ist Pt_{Cl}. Die elektromotorische Kraft der Zerlegungszelle ist:

$$E_{II} = \mathrm{Cu} \mid \mathrm{CuO} \mid \mathrm{SO_3,ClH} \mid \mathrm{Pt} = 7,88.$$

$E.$	$E + E_{II} - p.$	$Pt_{Cl}.$
73,30	54,96	10,46
36,76	19,09	9,79
Mittel aus (6) Beobachtungen		10,27.

4) Negative Kupferelektrode des Zersetzungsapparates in Kupferiol, positive Platinelektrode in Chlornatriumlösung. Die Polarisation Pt_{Cl}. Das Mittel aus (5) Versuchen ergiebt:

$$Pt_{Cl} = 10,81.$$

5) Wie in 4), nur das Chlornatrium durch Chlorkalium ersetzt. Die arisation ist nach zwei Versuchen:

$$Pt_{Cl} = 11,32.$$

6) Bei Ersetzung des Chlornatriums durch Bromkalium und Bromrium schwankt die Polarisation Pt_{Br} zwischen 6,46 und 7,11. Als tel aus allen (5) Versuchen ergab sich:

$$Pt_{Br} = 6,89.$$

7) Wird Jodkalium an Stelle des Bromkaliums gesetzt, so ergiebt sich als Mittel aus (3) Versuchen:

$$Pt_I = 3,59.$$

Vergleicht man die aus diesen Versuchen berechneten Polarisationen des Platins durch Chlor, Brom, Jod, Wasserstoff mit den elektromotorischen Kräften des mit denselben Stoffen beladenen Platins gegen reines Platin in der Gassäule (§. 262), so ist:

Polarisation von Platin in			Elektromotorische Kraft in der Gassäule.	
	$G = 37,26$	$D = 1$	$G = 37,26$	$D = 1$
Jod (aus Versuch VII). . .	3,59	0,171 D	3,36	0,161 D.
Brom „ „ VI	6,89	0,329 D	6,96	0,323 D.
Chlor „ „ III, IV, V . .	10,58	0,505 D	10,10	0,466 D.
Wasserstoff (aus Versuch II)	19,08	0,910 D	17,89	0,814 D.
Chlor und Wasserstoff (aus Versuch I)	28,83	1,375 D [1])	27,99	1,335 D.

Es sind also die elektromotorischen Kräfte der Polarisation der Platinplatten durch Wasserstoff, Chlor, Brom, Jod den elektromotorischen Kräften jener Gase in der Gassäule nahezu gleich.

Bemerkenswerth ist, dass die elektromotorische Kraft des an einer negativen Platinelektrode in verdünnter Schwefelsäure abgeschiedenen Wasserstoffs Pt_H sich (§. 497) $= 1,15\ D$, also bedeutend grösser ergiebt, als bei der Abscheidung des Wasserstoffs aus Chlorwasserstoff $Pt_H = 19,08 = 0,910\ D$. Es wäre möglich, dass dies durch eine, während der Elektrolyse stattfindende Verdünnung der Schwefelsäure an der negativen Elektrode bewirkt würde, wo sich nun die verdünnte Schwefelsäure gegen die concentrirtere im Zersetzungsapparate positiv verhielte.

Beim Durchleiten eines Stromes von 5 Bunsen'schen Elementen durch ein Element Kupfer in Kupferchloridlösung, Platin oder Kohle in concentrirter Chlorwasserstoffsäure, so dass sich am Platin oder an der Kohle Chlor abscheidet, ergiebt sich mittelst der Methode von Raoult [2]) die elektromotorische Kraft des Elementes mit der Polarisation des Platins mit Chlor $= 1,01\ D$, der Kohle $1,07\ D$. Dieselbe sinkt nach dem Oeffnen des Stromes, selbst wenn die Chlorwasserstoffsäure mit Chlor gesättigt ist, schnell auf $0,8\ D$, offenbar, weil das durch den Polarisationsstrom infolge der Wasserstoffentwickelung verzehrte Chlor an dem Platin und der Kohle nicht schnell genug durch Diffusion ersetzt werden kann.

Auch Gold- und Silberelektroden in Cyankaliumlösung nehmen nach dem Durchleiten eines Stromes eine sehr starke, selbst durch Eintauchen in siedendes Wasser nicht zu entfernende Polarisation an [3]).

---

[1]) Vergl. auch eine Angabe von Raoult, Ann. de Chim. et de Phys. (4) T. II, p. 370. 1864*. — [2]) Raoult, l. c. — [3]) Sinsteden, Pogg. Ann. Bd. LXXVI, S. 36. 1849*.

Es ist von vorn herein klar, dass alle Einflüsse, welche die Polarisation der Elektroden durch Sauerstoff und Wasserstoff bestimmen, auch dieselbe Wirkung auf die Polarisation durch andere Gase ausüben. 493

So ist die Polarisation auch hier von der Stromesdichtigkeit in gleicher Weise abhängig; ebenso ändert sich die Polarisation, wenn das eine oder das andere der abgeschiedenen Gase sich mit der einen Elektrode verbindet oder durch Verbindung mit einem in der zersetzten Flüssigkeit erhaltenen Körper fortgeschafft wird.

Enthält z. B. Chlorwasserstoffsäure, welche man zwischen Platinelektroden durch den Strom zersetzt, Chlor, so tritt keine Polarisation der negativen Elektrode durch Wasserstoff ein, enthält sie Wasserstoff, so wird die positive Elektrode nicht durch Chlor polarisirt. Man kann in beiden Fällen die Abwesenheit der Polarisation leicht nachweisen, wenn man die betreffende Elektrode mit einem dritten, in derselben Flüssigkeit stehenden Platinblech durch ein Galvanometer verbindet. Dieses zeigt dann keinen Strom an.

Aehnliche Beispiele liessen sich leicht in Menge auffinden.

b. Zeit zum Entstehen und Vergehen der Polarisation durch Gase.

Schon eine momentane Schliessung des primären Stromes genügt, um zwei in schwefelsaurem Wasser oder in anderen Lösungen stehende Platindräthe, welche in den Stromkreis eingeschaltet sind, so stark zu polarisiren, dass sie bei ihrer Verbindung mit dem Galvanometer die Nadel desselben zur Ablenkung bringen [1]). Schon der durch sie hindurch geleitete Schlag einer Leydener Flasche bewirkt dasselbe und die Polarisation nimmt zu mit der Grösse der in der Flasche enthaltenen Elektricitätsmenge [2]). 494

Bis zu einem bestimmten Maximum ist hierbei die elektromotorische Kraft der Schlagweite proportional, wie Becquerel [3]) gezeigt hat.

Er verband unmittelbar nach dem Durchleiten des elektrischen Schlages durch ein Voltameter mit Goldelektroden durch Umschlagen einer Wippe die letzteren mit einem Galvanometer, dessen Ablenkungen die der Polarisation proportionale Intensität des Stromes p berechnen liessen. Er erhielt so:

Schlagweite s.	p.
2,26	6,50
4,51	13,16
6,77	19,00
9,02	23,70
11,28	30,60

[1]) Schönbein, Pogg. Ann. Bd. XLVI, S. 112. 1838*. — [2]) Henrici, ibid. S. 585*. — [3]) Becquerel, Compt. rend. T. XXII, p. 381. 1846*.

Lässt man in kurzen Intervallen wiederholte Schläge durch das Voltameter gehen, so nähert sich gleichfalls die Polarisation bald einem Maximum. So war die Ablenkung des Galvanometers nach dem Umschlagen der Wippe bei

1	2	3	4 Schlägen
10,00	15,50	16,50	18,00

Bei längeren Intervallen verschwindet die Polarisation zwischen je zwei Schlägen, und man erhält dann gleiche Werthe für p, so oft man den Schlag durch das Voltameter leiten mag[1]).

495 Indess bedarf es einer gewissen Zeit, bis die Polarisasion ihr Maximum erreicht hat. Die Grösse derselben in den ersten Momenten der Schliessung ist von Edlund[2]) gemessen worden.

Auf einem Brett B, Fig. 210, ist um eine Axe A drehbar ein metallener Hebel AP angebracht, welcher drei Federn def trägt. Den drei Federn entsprechend sind auf dem Brett B drei Scheibchen von Metall ghi so befestigt, dass beim Herumdrehen des Hebels AP in der Richtung des Pfeiles die Federn e und f gleichzeitig auf den Scheibchen h und i schleifen, die Feder d aber das etwas zurückgestellte Scheibchen g erst etwas später berührt, wenn die Federn e und f schon auf der Mitte von

Fig. 210.



h und i stehen. Die Axe A, ebenso wie die Scheiben ghi stehen mit Klemmschrauben in Verbindung. Vermittelst der letzteren wird zwischen der Axe A und dem Scheibchen g eine Drathspirale und eine Säule von (3) Daniell'schen Elementen eingeschaltet. Zwischen den Plättchen i und h ist eine zweite, über die erste Spirale geschobene Inductionsspirale und ein Galvanometer eingeschaltet. Dreht man jetzt Hebel AP in der Richtung des Pfeiles, so wird durch die Federn e und f zwischen h und i zuerst der Kreis der Inductionsspirale mit dem Galvanometer völlig ge-

---

[1]) In Betreff der Erzeugung der Polarisation durch Reibungselektricität, welche ausser dem Bereiche dieses Werkes liegt, vergl. ferner: Andrews, Archives T. XXX, p. 236. 1855*; Buff, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVI, S. 257. 1855* (bei der Funkenentladung und beim Annähern unelektrischer Körper an eine elektrisirte Wasserfläche); Soret, Archives T. XXXI, p. 204. 1856* und Grove, Archives Nouv. Sér. T. VIII, p. 330. 1860* (bei der Vertheilung der Elektricität durch Glas) u. Andere. — [2]) Edlund, Pogg. Ann. Bd. LXXXV, S. 209. 1852*.

lossen. Dreht man den Hebel weiter, so wird gleich darauf der Strom-
eis der inducirenden Spirale mit der Säule geschlossen. In dem ersten
eise wird daher ein Strom inducirt, dessen Intensität i man an dem
sschlag des Galvanometers messen kann. Dieselbe ist der Intensität des
uptstromes proportional. Bei weiterem Drehen des Hebels AP wird der
lucirte Kreis zwischen i und h vor dem Kreise des Hauptstromes geöffnet,
dass beim Oeffnen des letzteren kein neuer Inductionsstrom durch das
lvanometer fliesst. Die Zeit, während welcher die beiden Schliessungs-
eise gemeinschaftlich geschlossen waren, betrug $^1/_{50}$ Secunde. Schaltet
n dann in den Hauptstrom einen Widerstand r ein, bis die Intensität
s inducirten Stromes $= i_1$ geworden ist, so erhält man die elektro-
torische Kraft E des Hauptstromes wie bei der Ohm'schen Bestim-
ngsmethode:

$$E = \frac{i\,i_1}{i - i_1}\, r\,.\,const.$$

Wird jetzt in den Hauptstrom ein Voltameter eingeschaltet, so
rd dasselbe während der etwa $^1/_{50}$ Secunde dauernden Schliessung bis
einer bestimmten Stärke polarisirt, und somit die Intensität des Haupt-
omes geschwächt. Der inducirte Strom ist daher schwächer. Bringt
n durch Aenderung der Widerstände im inducirenden Kreise wiederum
Intensitäten jenes Stromes auf den Werth i und dann durch Ein-
altung eines Widerstandes ϱ auf den Werth i_1, so ergiebt sich die
ktromotorische Kraft der jetzigen Schliessung:

$$E - p = \frac{i\,i_1}{i - i_1}\,\varrho\ const.$$

p die elektromotorische Kraft der Polarisation des Voltameters. So
det sich bei verschiedenen Zusammenstellungen, wenn die elektromo-
ische Kraft einer Daniell'schen Kette $= D$ ist, die in $^1/_{50}$ Secunde
eugte Polarisation p von

Platinplatten in verdünnter Schwefelsäure . .	$p = 0{,}57\ D$
Kupferplatten „ „ „ . .	$p = 0{,}36\ D$
Zinkplatten „ „ „ . .	$p = 0{,}24\ D$
Platinplatten in verdünnter Salpetersäure . .	$p = 1{,}41\ D$
Kupferplatten „ „ „ . .	$p = 0{,}62\ D$
Kupferplatten in gesättigter Kochsalzlösung . .	$p = 0{,}24\ D$
Zinkplatten „ „ „ . .	$p = 0{,}16\ D.$

Es erreicht also die Polarisation von Platinplatten in verdünnter
hwefelsäure nach einer $^1/_{50}$ Secunde dauernden Schliessung nur etwa
des Maximums. — Es folgt ferner aus diesen Versuchen, dass nach $^1/_{50}$
cunde die Polarisation von Kupfer- und Zinkplatten in Kochsalz-
sung $^2/_3$ von der Polarisation derselben Platten in verdünnter Schwefel-
ure ist.

Die Polarisation von Kupferplatten in Sodalösung wächst
Pearnell (vergl. §. 490) in folgenden Zeiten:

2 Sec.	4	6	8	10	16	20
auf 75	83	88	92	94	98	100

Procent des erreichbaren Maximums.

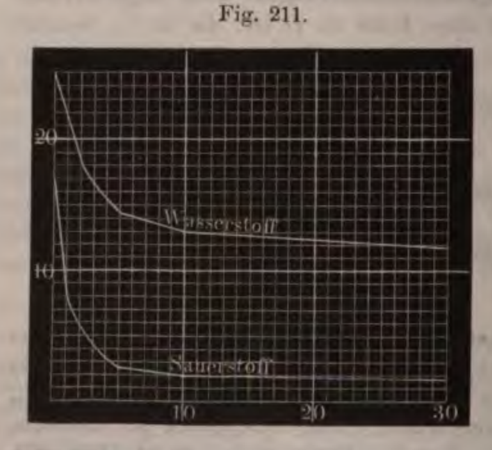
496 Löst man durch Horizontalstellen der Poggendorff'schen W
ein in verdünnter Schwefelsäure polarisirtes Platinplattenpaar vo
primären Kette, und verbindet nach Verlauf von bestimmten Zeiten
weiteres Umschlagen der Wippe die eine oder andere der Platte
einer reinen, in derselben Lösung stehenden Platinplatte zu einem
ment, in dessen Stromkreis ein Galvanometer eingefügt ist, so er
seine Ausschläge, dass mit wachsender Zeit nach der Aufhebung de
bindung die Polarisation der Platinplatten abnimmt. Nach Beetz[1]
die Ausschläge des Galvanometers:

	Nach Secunden.							
Bei der mit Sauerstoff polarisirten	0	1	2	3	5	10	20	25
Platte	18,0	8,2	5,7	4,4	2,2	2,0	1,7	1,7
Bei der mit Wasserstoff polarisirten Platte.	25,0	21,6	18,2	16,5	14,3	13,0	12,6	12,2

Die Figur 211 zeigt diese Abnahme deutlicher. Als Abscisse
die Zeiten nach Aufhebung der Verbindung der polarisirten Plat
der primären Säule, als Ordinaten die beobachteten Galvanomet
schläge verzeichnet.

Die Abnahme der Polarisation der mit Sauerstoff beladenen
ist demnach viel schneller, als die der mit Wasserstoff bela
einmal, weil das
serstoffgas tiefer i
Platin eindringt,
auch, weil dasselb
durch die Absorption
das umgebende Wass
der Elektrode vers
det, das Sauerstoffga
zugleich auch aus
ozonisirten in den
ven Zustand überge
Gänzlich verschwin
Polarisation erst nac
langer Zeit. Leitet
z. B. noch nach eine

Fig. 211.



[1]) Beetz, Pogg. Ann. Bd. LXXIX. S. 106. 1850*.

nat durch ein früher polarisirtes Voltameter, selbst wenn es für sich mit dem Galvanometer verbunden, keinen Strom mehr zeigt, einen momentanen Strom eines Inductionsapparates in gleicher oder in entgegengesetzter Richtung wie der polarisirende Strom, so ist die Intensität desselben im ersten Falle viel kleiner als im zweiten Falle[1]).

Nach Pearnell (vgl. §. 490) sinkt die Polarisation in 20 und 40 Minuten nach Loslösung von der Kette bei

Kupferplatten in Kalilauge um resp.	5	und	85 Proc.
„ „ kohlens. Natron resp.	12	„	17 „
Platinplatten in verd. Schwefels. resp.	30	„	43 „

497 Leitet man abwechselnd Ströme von sehr kurzer Dauer in entgegengesetzter Richtung durch ein Voltameter, so ist ihre, z. B. durch die Erwärmung eines dünnen, in den Stromkreis eingefügten Drathes gemessene Gesammtintensität grösser, als wenn sie alle in derselben Richtung das Voltameter durchfliessen; dieselbe wird also weniger geschwächt, als die Intensität eines continuirlichen Stromes, weil im ersteren Falle die durch den einen momentanen Strom verursachte Polarisation einen Strom liefert, der sich zu dem folgenden momentanen Strom addirt, und dieser die Polarisation zum grössten Theil aufhebt[2]). Mit wachsender Schnelligkeit des Wechsels der Ströme wächst auch ihre Gesammtintensität, da dann die Polarisation zwischen je zwei Strömen weniger verschwindet. Misst man daher die Intensitäten der einzelnen Ströme, so findet man stets, dass wenn nach einem momentanen Strom ein gleichgerichteter durch das Voltameter geleitet wird, seine Intensität viel kleiner ist, als die eines in entgegengesetzter Richtung fliessenden[3]) (in einem speciellen Fall verhielten sich die Ablenkungen des Galvanometers hierbei wie $7{,}3^0 : 11^0$); da schon durch den ersten momentanen Strom eine Polarisation eingetreten ist. Daher verhält sich ein Voltameter gegen abwechselnd gerichtete Ströme eines Inductionsapparates durchaus nicht wie ein metallischer Leiter, in welchem gar keine Polarisation eintritt[4]).

498 Der an einer Platinplatte entwickelte Wasserstoff dringt allmählich in das Innere derselben ein. Während daher die Hinterfläche einer Platinplatte, welche einen Kasten voll verdünnter Schwefelsäure in zwei Hälften theilt und einerseits als negative Elektrode einer zweiten, als positive Elektrode dienenden Platinplatte gegenübersteht, gegen eine neue Platinplatte Anfangs indifferent ist, erweist sie sich später als positiv elektromotorisch gegen dieselbe[5]).

---

[1]) Saweljew, Pogg. Ann. Bd. LXXIII, S. 516. 1848*. — [2]) De la Rive, Bibl. univers. Nouv. Sér. T. XIV, p. 134. 1838*; Archives de l'électricité T. I, 1841; Pogg. Ann. Bd. XLV, S. 172. 1838* und Bd. LIV, S. 480. 1841*. — [3]) Saweljew, Pogg. Ann. Bd. LXXIII, S. 516. 1848*. — [4]) Vorsselmann, de Heer, Pogg. Ann. Bd. LIII, S. 31. 1841*. — [5]) Crova, Mondes T. V, p. 210.

Verbindet man die polarisirten Platten nach ihrer Loslösung von der primären Säule durch ein Galvanometer mit einander, so nimmt sein Ausschlag viel schneller ab, als wenn die Elektroden unverbunden stehen bleiben und nur von Zeit zu Zeit momentan mit dem Galvanometer verbunden werden, da sich bei der dauernden Schliessung durch den Strom der polarisirten Platten selbst an der mit Sauerstoff beladenen Platte Wasserstoff und an der mit Wasserstoff beladenen Sauerstoff entwickelt, mit denen die polarisirenden Gase sich verbinden.

Verbindet man zwei in verdünnter Schwefelsäure polarisirte Platindräthe mit einem Galvanometer und wartet, bis die Nadel desselben auf Null gekommen ist, öffnet sodann den Schliessungskreis und schliesst ihn von Neuem, so erhält man wiederum einen Ausschlag der Nadel im Sinne des früheren Polarisationsstromes [1]). Vermuthlich wird hierbei durch den ersten Polarisationsstrom an der mit Wasserstoff beladenen Platte elektrolytisch Sauerstoff und umgekehrt an der mit Sauerstoff beladenen Platte Wasserstoff ausgeschieden, und dadurch zunächst eine entgegengesetzte Polarisation hervorgerufen. Oeffnet man die Kette, so vereinen sich wohl die zuletzt entwickelten Gase mit der Zeit noch vollständiger als während der Schliessung mit den von den Platten absorbirten Gasen, und die erste Polarisation tritt wieder hervor.

Aus demselben Grunde, und auch weil bei längerer Stromeswirkung die bei der Wasserzersetzung entwickelten Gase in der Flüssigkeit sich lösen, kann es kommen, wenn man zwischen Platinelektroden einen Strom etwa 10 Minuten hindurchgeleitet hat, und man ihn momentan umkehrt, dass im ersten Moment darauf bei Verbindung der Elektroden mit einem Galvanometer ein Ausschlag der Nadel im Sinn dieser letzteren Polarisation eintritt, der sich schnell wieder umkehrt, sobald die an der Oberfläche abgelagerten frisch entwickelten Gase verzehrt sind [2]).

c. Einfluss des Druckes, des Erschütterns und Erwärmens auf die Polarisation durch Gase.

499 Verminderung des Druckes in einem polarisirten Voltameter vermindert kaum die Polarisation [3]).

So hat Crova [4]) ein durch einen Strom von 4 Daniell'schen Elementen bis zum Maximum polarisirtes Voltameter unter die Glocke der Luftpumpe gebracht, und dabei nur kurze Zeit nach dem Auspumpen der Luft bis auf bedeutende Verdünnungen eine ganz schwache Abnahme der Polarisation beobachtet, die sich indess sehr bald wieder ausglich.

Da nun eine Kette von der elektromotorischen Kraft eines Grove'-

---

1) Schönbein, Pogg. Ann. Bd. XLVI, S. 114, 1839*. — 2) Vergl. Gaugain, Compt. rend. T. LXV, p. 462. 1867*. — 3) De la Rive, Compt. rend. T. XVI, p. 772. 1843*; Pogg. Ann. Bd. LIX, S. 420*; Poggendorff, Pogg. Ann. Bd. LXI, S. 620. 1844*. — 4) Crova, Annal. de Chim. et Phys. [3] LXVIII, p. 435. 1863*.

schen oder Bunsen'schen Elementes 1,8 *D* gerade die durch den Strom desselben in einem Voltameter erzeugte elektromotorische Kraft der Polarisation (1,74 — 1,98) ausgleicht oder ein wenig überwiegt, so kann schon ein solches Element eine äusserst schwache Wasserzersetzung hervorrufen, die bei Verminderung des Druckes sichtbar hervortritt, da die entweichenden Gasblasen mit Abnahme des Druckes an Volum zunehmen.

Diese Volumzunahme der elektrolytisch entwickelten Gase bei geringerem Druck bei unveränderter Gewichtsmenge derselben hat zu der irrthümlichen Annahme geführt, dass mit Abnahme des Druckes auf das in den Stromkreis eingefügte Voltameter die Stromintensität in dem Kreise zunehme, die Polarisation sich also verringere.

500 Erschütterungen der Elektroden vermindern die Adhäsion der polarisirenden Gase an denselben und so auch ihre Polarisation. Schüttelt man daher einen, zugleich mit einem Voltameter in den Stromkreis einer Säule eingefügten Zersetzungsapparat, welcher verdünnte Schwefelsäure zwischen Platinplatten enthält, so steigt die Intensität des Stromes. Schüttelt man nur die eine Platinplatte desselben, so steigt die Intensität am bedeutendsten bei Erschüttern der mit Wasserstoff beladenen negativen Platinelektrode [1]).

Dieser Unterschied zeigt sich nur bei der Polarisation durch schwache Ströme, da bei diesen die Polarisation durch den Sauerstoff geringer zu sein scheint, als die durch den Wasserstoff. Bei starken Strömen sind die durch beide Gase erregten Polarisationen fast gleich. Hier vermehrt daher das Erschüttern der positiven oder negativen Elektrode die Intensität des Stromes in nicht so sehr verschiedenem Maasse.

Enthält der Zersetzungsapparat Salpetersäure zwischen Platinelektroden, so tritt auch beim Erschüttern der negativen Elektrode eine schwache Steigerung der Stromintensität ein, da hierdurch die durch den elektrolytisch abgeschiedenen Wasserstoff aus der Salpetersäure an jener Elektrode gebildete schwach polarisirende Untersalpetersäure und der etwa unoxydirt gebliebene Wasserstoff entfernt wird.

Auch wenn der Zersetzungsapparat Kupfervitriollösung zwischen Kupferelektroden oder eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd zwischen Silberelektroden enthält, vermehrt sich, wenigstens bei etwas dichteren Strömen, durch Erschüttern der positiven Elektrode die Intensität der Ströme [2]); ein Beweis, dass nicht aller an der Elektrode ausgeschiedene Sauerstoff sich mit ihr verbindet und so auch hier eine Polarisation eintritt, wie dies übrigens auch die Messungen von Neumann (§. 488) und Buff (§. 486) ergeben. Dagegen vermehrt das Erschüttern der negativen Elektrode die Intensität des Stromes fast gar nicht, so dass hier fast kein freier Wasserstoff auftritt.

---

[1]) Vorsselmann de Heer, Pogg. Ann. Bd. XLIX, S. 109. 1840*. — [2]) Beetz, Pogg. Ann. Bd. LXXIX, S. 98. 1850*.

501 Erhöhung der Temperatur vermindert gleichfalls die Polarisation. Dies hat Poggendorff[1]) mit Hülfe der, wie in Fig. 208 §. 468 angeordneten, mit einem erwärmten und einem kalten Voltameter verbundenen Wippe beobachtet.

Robinson [2]) fand die elektromotorische Kraft der Polarisation von Platinplatten in verdünnter Schwefelsäure bei

Temperatur.	Polarisation.
16° C.	598,9 = 2,055 *D*,
57,5° C.	567,6 = 1,947 *D*,
94° C.	531,0 = 1,817 *D*;

wo *D* die elektromotorische Kraft der Daniell'schen Kette. — Beetz[3]) hat eine ausführliche Untersuchung in Betreff derselben Werthe angestellt. Er fand vermittelst der Compensationsmethode unter Anwendung seiner elektromagnetischen Vorrichtung (§. 466) folgende Werthe, wenn die elektromotorische Kraft der Grove'schen Kette gleich 41 oder gleich 1,777 mal der der Daniell'schen Kette *D* ist:

Temperatur.	Polarisation.
20° C.	47,4 = 2,055 *D*
30° C.	46,9 = 2,033 *D*
43° C.	45,9 = 1,991 *D*
53° C.	45 = 1,951 *D*
60° C.	44,8 = 1,942 *D*
80° C.	43,6 = 1,891 *D*
100° C.	40,7 = 1,765 *D*.

Als Crova[4]) nach der §. 470 angeführten Methode die Polarisation eines Voltameters bei 0° und 100° bei verschiedenen Stromstärken J bestimmte, fand er die Polarisationen p_0 und p_{100}

J	p_0	p_0 ber.	p_{100}	p_{100} ber.	$p_0 - p_{100}$
0,0392	2,740	2,737	2,225	2,227	0,515
0,0785	2,851	2,839	2,328	2,329	0,523
0,1570	2,928	2,971	2,420	2,461	0,508
0,2355	3,000	3,043	2,492	2,534	0,508
0,3140	3,036	3,084	2,534	2,574	0,502

Die Differenzen der Polarisationen bei 0 und 100° sind also bei verschiedenen Stromstärken fast dieselben; so dass die Polarisationen bei verschiedenen Temperaturen mit wachsender Stromstärke in ungleichem Verhältniss viel zunehmen. Die berechneten Werthe der Polarisation lassen sich demnach durch die Formeln

$$p_0 \text{ ber.} = [2,60 + 0,534 (1 - e^{-7,544 J})] D$$
$$p_{100} \text{ ber.} = [2,09 + 0,534 (1 - e^{-7,544 J})] D$$

[1]) Poggendorff, Pogg. Ann. Bd. LXI, S. 619. 1844*. — [2]) Robinson, Transact. Irish Acad. T. XXI, p. 297. 1848. — [3]) Beetz, Pogg. Ann. Bd. LXXIX, S. 109. 1850*. — [4]) Crova, Ann. de Chim. et Phys. [3] LXVIII, p. 433. 1863*.

darstellen, nach welchen die in der obigen Tabelle angeführten Werthe p berechnet sind, 100 J die Intensität eines Stromes, der in einer Stunde 9 Milligr. Wasser zersetzt, D die elektromotorische Kraft der Daniell'schen Kette ist.

Die von Robinson und Beetz gefundenen Zahlen stimmen ziemlich mit einander überein. Nach denselben nimmt die Polarisation ziemlich proportional der Temperaturerhöhung ab. Sie wäre bei 100° C. nach Beetz etwa gleich der des Grove'schen Elementes, nach Robinson etwa um 8 Proc. (nach Crova um etwa 17 Proc.) grösser.

502 Da die Polarisation der Platinplatten in verdünnter Schwefelsäure bei 100° C. etwas kleiner ist als die elektromotorische Kraft eines Grove'schen Elementes, so kann man durch ein solches Element saures Wasser in einem auf 100° C. erwärmten Voltameter zersetzen, was bei kälterem Wasser nicht gelingt. Dies zeigt sich namentlich gut, wenn die Kette durch einen Commutator mit dem erwärmten Voltameter verbunden wird. Bei plötzlichem Umkehren des Stromes addirt sich im ersten Moment der Polarisationsstrom des Voltameters zu dem der Kette und es tritt eine stürmische Gasentwickelung ein.

Durch einen interessanten Versuch von Poggendorff[1]) lässt sich recht deutlich die eben besprochene Wirkung des Erwärmens zeigen.

Senkt man zwei durch Behandeln mit Aetzkali und concentrirter Schwefelsäure sehr wohl gereinigte blanke oder auch platinirte Platinplatten in verdünnte Schwefelsäure und verbindet sie mit den Polen eines Daniell'schen oder Grove'schen Elementes, so bemerkt man im ersten Fall keine, im letzteren eine sehr schwache Wasserzersetzung. Wird die Flüssigkeit auf 100° C. erwärmt, so erscheint bei Anwendung eines Daniell'schen Elementes keine Zersetzung, da auch dann noch die elektromotorische Kraft der Polarisation grösser als die des Elementes ist. Beim Grove'schen Element nimmt indess die Gasentwickelung so zu, dass ein starkes Aufwallen der Flüssigkeit stattfindet. Beim Oeffnen der Kette hört dies sogleich auf, tritt aber bei wiederholtem Schliessen noch stärker ein, da in der Zeit der Oeffnung die Polarisation sich vermindert. — Bei wiederholtem Umkehren des Stromes findet die Gasentwickelung namentlich an der positiven Elektrode statt. Es scheint also durch das Erwärmen vorzüglich die Adhäsion des Sauerstoffs an das Platin vermindert zu werden. — Platinirte Platten verhalten sich ebenso.

503 Genauere Bestimmungen über die Abnahme der Polarisation beim Erwärmen der einzelnen Elektroden verdanken wir Beetz[2]).

Die Platinelektroden standen in zwei Reagirgläsern voll verdünnter Schwefelsäure, welche durch ein ∩förmiges Heberrohr verbunden waren.

---

[1]) Poggendorff, Pogg. Ann. Bd. LXX, S. 198. 1847*. — [2]) Beetz, Pogg. Ann. Bd. LXXIX, S. 103, 1850*.

Bei Einschaltung des Apparates in den Stromkreis von 1 bis 2 Grove'schen Elem[illegible] und Erwärmen des einen oder anderen Glases ergab sich [illegible]g α der Nadel eines gleichzeitig in den Stromkreis eingesc[illegible]anometers, wie folgt.

Zwei Grove'sche Elemente.

Temperatur der negativen Elektrode.	Temperatur der positiven Elektrode.	α.	Temperatur der negativen Elektrode.	Temperatur der positiven Elektrode.	α.
22° C.	100° C.	57,7	100° C.	22° C.	55
—	77	56	78	—	53
—	63	54	60	—	51
—	51	52	44	—	49
—	37	50	30	—	47
—	25	48	22	—	45,5
—	22	47,5			

Ein Grove'sches Element.

Temperatur der negativen Elektrode.	Temperatur der positiven Elektrode.	α.	Temperatur der negativen Elektrode.	Temperatur der positiven Elektrode.	α.
22° C.	100	10	100° C.	22° C.	32
—	80	8	80	—	21
—	60	6,5	60	—	15
—	40	5,5	40	—	9
—	23	4,5	23	—	4,5

Bei Polarisirung der Platinelektroden durch Ströme von grösserer Intensität nimmt also die Polarisation beim Erwärmen der einen oder anderen Elektrode ziemlich gleich stark ab, bei schwächeren Strömen aber viel stärker beim Erwärmen der mit Wasserstoff beladenen negativen Elektrode. Der Grund hiervon ist derselbe, wie bei der ähnlichen Wirkung des Erschütterns der einen oder anderen Elektrode.

504 Das letztere Resultat zeigt sich auch durch einen Versuch von de la Rive [1]). Als derselbe an zwei entgegengesetzten Seiten in ein mit verdünnter Schwefelsäure gefülltes Gefäss zwei mit den Polen einer Säule verbundene Platindräthe tauchte und das ganze Gefäss durch eine untergehaltene Weingeistflamme erwärmte, stieg der Ausschlag eines in den Stromkreis eingeschalteten Galvanometers von 12° auf 30°. Als die Lampe auf die eine Seite geschoben wurde, dass sich die positive Elektrode abkühlte und nur die negative Elektrode warm blieb, änderte sich die Intensität des Stromes kaum, wurde die Lampe aber zur positiven Elektrode hingeschoben, so sank dieselbe wieder auf 12° C. De la Rive glaubte zur Erklärung dieser Erscheinung annehmen zu müssen, dass die

[1]) De la Rive, Recherches sur la cause de l'électricité voltaique, Genève 1836*. Ann. de Chim. et Phys. T. XXXIX, p. 297. Bibl. univers. Nouv. Sér. VII, p. 388. 1837*; Pogg. Ann. Bd. XV, S. 108. 1829*, ibid. Bd. XLII, S. 99. 1837*.

Wärme den Uebergang der positiven Elektricität von den Flüssigkeiten zu den Metallen, nicht aber umgekehrt von den Metallen zu den Flüssigkeiten erleichtere. Offenbar ist die Ursache der Erscheinung indess nur die stärkere Verminderung der Polarisation durch den Wasserstoff[1]).

505 Schmidt[2]) hat bei seinen Widerstandsbestimmungen (§. 217) zugleich die Polarisation p der Kochsalz- und Salpeterlösungen von verschiedenem Procentgehalt s bei verschiedenen Temperaturen t und verschiedenen Stromintensitäten i untersucht. Er fand folgende Werthe:

Kochsalzlösung.

s.	*t.*	*i.*	*p.*	*t.*	*i.*	*p.*
25,8758	16,5° C.	0,923	0,969	29,3	0,959	0,883
		0,284	0,735		0,342	0,521
17,0174	18,7	1,019	1,137	29,2	1,226	1,044
		0,268	0,926		0,330	0,762
6,0957	17,6	0,616	1,269	31,5	0,807	0,965
		0,199	0,692		0,274	0,519
3,6880	17,5	0,440	0,980	30,7	0,619	1,113
		0,187	0,710		0,264	0,873

Salpeterlösung.

s.	*t.*	*i.*	*p.*	*t.*	*i.*	*p.*
18,9167	19,3	0,854	1,449	25,8	0,887	1,234
		0,260	1,338		0,282	1,097
10,4840	17,9	0,618	1,330	26,7	0,632	1,192
		0,208	1,223		0,248	0,967
3,3964	19,2	0,292	1,068	26,1	0,346	0,974
		0,157	1,027		0,172	1,025

Die Polarisation in Kochsalzlösungen nimmt also mit der Concentration ab, in Salpeterlösungen zu.

Mit Erhöhung der Temperatur nimmt auch hier die Polarisation ab, ebenso mit Verminderung der Stromintensität.

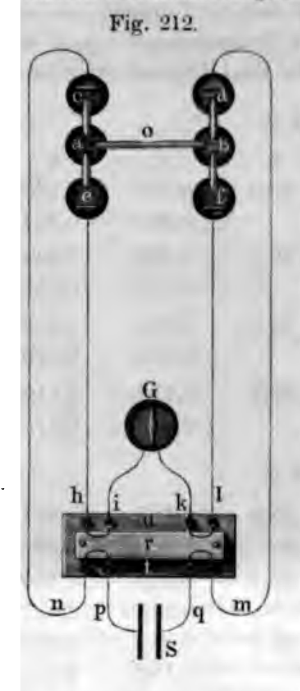
III. Polarisation an der Grenzfläche von Flüssigkeiten. Innere Polarisation.

506 E. du Bois-Reymond[3]) hat eine Polarisation an der Grenzfläche verschiedener Elektrolyte aufgefunden. Zwei Gefässe a und b, Fig. 212, sind durch heberförmige Röhren, deren in a und b tauchende Oeffnun-

[1]) Vorsselmann de Heer, Pogg. Ann. Bd. XLIX, S. 109. 1840*. — [2]) Schmidt, Pogg. Ann. Bd. CVII, S. 561. 1859*. — [3]) E. du Bois-Reymond, Monatsberichte der Berliner Akademie, 17. Juli, 1856*.

gen mit Blase verschlossen sind, mit den Gefässen c und d einerseits, e und f [illegible] its verbunden. Die Gefässe c und d, ebenso wie die Heber [illegible] ihnen und a und b enthalten Kupfervitriollösung. In den [illegible] nd d stehen Kupferelektroden, welche mit den Dräthen dm und [illegible] unden sind. Die Heber zwischen a und e und b und f enthalten Kochsalzlösung, ebenso die Gefässe e und f, in welchen sich zugleich zwei mit Papier bekleidete Platinelektroden (die gewöhnlichen Zuleitungsplatten von E. du Bois-Reymond) befinden, die mit den Dräthen eh und fl in Verbindung stehen.

Fig. 212.



Die Gefässe a und b wurden mit beliebigen Lösungen gefüllt und entweder durch Heber o mit capillaren Oeffnungen, oder durch weitere Heber verbunden, deren Oeffnungen vor dem Eintauchen mit Papierscheiben bedeckt waren, welche man nach demselben wieder entfernte.

Diese Heber waren mit Flüssigkeiten von geringerem specifischem Gewicht gefüllt, als das der Lösung in a und b betrug.

Durch eine Wippe r mit zwei isolirten Abtheilungen t und u konnten nun einmal die Leitungsdräthe pq einer Säule S (von 30 Grove'schen Elementen) mit den Dräthen n und m verbunden werden, wobei der Strom in dem Kreise $Spncaobdmq S$ circulirte; und sodann durch Umschlagen der Wippe vermittelst eines Uhrwerkes die Enden h und l mit den Drathenden i und k eines Multiplicators G von 24160 Windungen [1]) in Verbindung gesetzt werden.

Der durch die Polarisation an den Berührungsflächen der Flüssigkeiten in a und b und Heber o entstehende Strom erzeugt dann einen Ausschlag der Nadel des Galvanometers G.

Sind die Gläser a und b und der Heber o mit Kochsalzlösung gefüllt, ebenso wie die Gläser e und f, so zeigt sich auch nach längerem Durchleiten des Stromes nach dem Umschlagen der Wippe kein Strom in dem Galvanometer.

Enthält dagegen das Heberrohr verdünnte Schwefelsäure (1 HSO_4 mit 8 Vol. Wasser), so zeigt das Galvanometer schon nach einem 5 Secunden dauernden Durchleiten des Stromes einen durch die Elektrolyte in entgegengesetzter Richtung, wie der primäre Strom, fliessen-

[1]) E. du Bois-Reymond, Untersuchungen. Bd. I, S. 446*.

den Polarisationsstrom. Derselbe dauert indess nur kurze Zeit. (Enthalten auch die Gefässe *a* und *b* verdünnte Schwefelsäure, so erhält man, wie zu erwarten, keinen Polarisationsstrom.) Aehnliche, nur in absteigender Reihe schwächere Polarisationsströme geben: Chlorwasserstoffsäure, gewöhnliche Salpetersäure, dieselbe verdünnt mit einem gleichen Volumen Wasser, Ammoniak, gesättigte Salpeterlösung.

Dagegen geben merkwürdiger Weise Kalihydrat, Brunnenwasser, destillirtes Wasser, Hühnereiweiss und die demselben nahestehenden thierischen Stoffe einen dem primären Strom gleichgerichteten Polarisationsstrom.

Statt der Heberröhren *ac*, *bd* kann man bei Anwendung gut leitender Flüssigkeiten Bäusche von Fliesspapier, die mit Kupfervitriollösung getränkt sind, statt der Heber *ea*, *fb* mit Kochsalzlösung getränkte Bäusche verwenden, auf diese Bäusche statt der mit Kochsalzlösung gefüllten Gläser *a* und *b* mit Kochsalzlösung getränkte Bäusche legen, und den Heber *o* durch andere, letztere Bäusche verbindende, quer gelegte, prismatische, vierseitige Bäusche ersetzen. Man kann dann auch direct einen prismatischen, mit Schwefelsäure u. s. f. getränkten Bausch zuerst auf die Zuleitungsbäusche in *c* und *d* und sodann auf die Zuleitungsbäusche zum Multiplicator legen, welche in den Gläsern *e* und *f* sich befinden. Man thut gut, stets zwischen die Leitungsbäusche und den prismatischen Bausch einige Bogen Fliesspapier zu legen, die in ihren unteren Lagen resp. mit Kochsalzlösung und Kupfervitriollösung getränkt sind (sogenannte Sicherheitsbäusche), um jene Bäusche rein zu erhalten.

Legt man den prismatischen, mit Schwefelsäure getränkten Bausch mit anderen Stellen auf die Zuleitungsbäusche des Multiplicators auf, als die sind, mit denen er auch auf den Zuleitungsbäuschen der Säule auflag, so erhält man keinen Polarisationsstrom. Die Polarisation ist also an den Grenzflächen der sich berührenden heterogenen Flüssigkeiten durch den primären Strom erzeugt worden, wie die gewöhnliche Polarisation an der Grenze von Metallelektroden und Flüssigkeiten. — Dass sie sich dort, wie hier, aus der Summe der Polarisationen an den beiderseitigen Grenzflächen zusammensetzt, beweist folgender Versuch:

Verbindet man die Bäusche in den Gläsern *c* und *f* durch einen prismatischen, mit Schwefelsäure getränkten Bausch, die Bäusche in den Gläsern *e* und *d* durch einen, denselben kreuzenden, prismatischen Kochsalzbausch, so erhält man beim Umschlagen der Wippe im Multiplicator einen, jetzt nur durch die Polarisation einer Berührungsstelle der heterogenen Flüssigkeiten bewirkten Strom. Derselbe ist stets dem primären Strom der Säule entgegengerichtet, mag der Strom der Säule vom Salz zur Säure oder umgekehrt fliessen.

Die elektromotorische Kraft dieser Ladung zwischen Schwefelsäure und Kochsalz ist sehr gering, viel kleiner als die einer Kali-Säurekette mit Platinplatten.

Baut man aus Papierscheiben, die mit Kochsalz- und Kalilauge getränkt sind, eine Säule auf, und verbindet ihre Enden nach einander mit den Polen der Säule und dem Multiplicator, so erhält man in dieser Ladungssäule einen kräftigen Strom von gleicher Richtung wie der Strom der Säule.

Es ist nicht anzunehmen, dass die hier betrachteten Ströme Thermoströme sind, bewirkt durch die Erwärmung der Berührungsstellen der heterogenen Elektrolyte vermittelst des primären Stromes. Ein Thermometer zeigte, dass die Temperatur derselben von der Richtung des primären Stromes unabhängig ist. — Die Ströme sind also wohl sicher dadurch bedingt, dass sich an den Contactstellen durch den elektrolytischen Process neue elektromotorisch wirkende Substanzen abscheiden. Diese Abscheidung folgt ja auch aus den §. 386 mitgetheilten Versuchen.

507 Bildet [1]) man die Zuleitungsbäusche der Säule in *c* und *d* in Form von Keilen, deren vordere Kante vertical ist, und legt an diese Kanten einen prismatischen Bausch an, den man mit einer sehr schlecht leitenden Flüssigkeit, z. B. Wasser getränkt hat, drückt sodann an zwei beliebige Punkte des letzteren die gleichfalls keilförmigen Zuleitungsbäusche des Galvanometers an, so erhält man beim Umschlagen der Wippe wiederum einen Polarisationsstrom, der nur von elektromotorischen Erregungen im Inneren des prismatischen Bausches herrühren kann. Diese Erscheinung wird von E. du Bois-Reymond mit dem Namen der inneren Polarisation bezeichnet. Hühnereiweiss, Ammoniak, Essigsäure an Stelle des Wassers zeigen dieselbe Erscheinung, wenn man mit ihnen den prismatischen Bausch tränkt; bei Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd ist sie fast unmerklich, ebenso nimmt sie beim Zusatz von Alkohol zum Wasser ab.

Die Flüssigkeiten für sich zeigen die innere Polarisation nicht.

Unorganische poröse Körper, Kreide, Kalkstein, Sandstein, Thonschiefer, Bimsstein, Hydrophan, Gyps, plastischer Thon, zeigen alle die innere Polarisation.

Thonbrei giebt eine immer noch deutliche, aber schwächere Wirkung als lufttrockner Thon. Beim Umrühren desselben während des Umschlagens der Wippe hört sie indess auf.

Mit Schwefelsäure, Kochsalz- und Kalilösung getränkt, geben die genannten Körper keine innere Polarisation, mit Ausnahme von Bimsstein mit Schwefelsäure und Kreide mit Kalihydrat. — Asbest, Magnesia und Schwefelblumen, mit Wasser getränkt, geben ebenfalls keinen Polarisationsstrom, ebenso wenig Eis, trockne Krystalle von Zinkvitriol und Kupfervitriol.

Organische Körper, geronnenes Eiweiss und Faserstoff, Seife, Blattstiele geben dieselbe Wirkung, namentlich auch Holzstäbe, die mit Brun-

[1]) E. du Bois-Reymond, Monatsberichte der Berliner Akademie, 4. August 1856*; 31. Januar 1859*.

enwasser gesotten waren, und durch welche der primäre Strom von uerschnitt zu Querschnitt geleitet wurde. Blutkuchen, erstarrter Leim, eidene Schnur, Käse geben die innere Polarisation nicht.

Mit Erhöhung der Temperatur vermindert sich die innere Polarisaion (bei einer mit Wasser getränkten Hanfschnur, Thonschiefer und adeschwamm).

Eine ganz analoge Polarisation nimmt man an besser leitenden, mit lüssigkeiten durchtränkten Leitern wahr, z. B. an gut ausgeglühter Iolzkohle, Cylindern von starrem Leim, in die Messingfeile vertheilt varen.

Wenn auch die genannten Körper, Thon, Holz, im Ganzen den Strom nicht leiten, so wird doch durch jede ihrer feinen Lamellen, wenn sie mit einer Flüssigkeit getränkt sind, ein Theil des durch letztere hindurch gehenden Stromes sich verzweigen, und dabei eine Abscheidung der Ionen der Flüssigkeit auf denselben stattfinden, durch welche bei Verbindung der Körper mit dem Galvanometer ein Polarisationsstrom erzeugt werden muss. Je nach dem relativen Leitungswiderstande der Flüssigkeit und des getränkten Körpers muss diese Polarisation in ihrer Stärke variiren. Sie ist deshalb in Fliesspapier, welches mit verdünntem Alkohol getränkt ist, schwach, stärker in Fliesspapier mit Wasser, aber chwächer mit Ammoniak oder Kupfervitriol, und verschwindet bei der ut leitenden Kochsalzlösung u. s. f. — Schwefelblumen u. s. f. leiten en Strom so schlecht, dass durch sie kein Stromtheil hindurch fliesst. ei ihnen findet sich daher die innere Polarisation nicht. — Die Raumerhältnisse des porösen Körpers und der Lösung haben einen analogen Einfluss. — Ebenso müssen auch die verschiedenen elektromotorischen Kräfte des Halbleiters mit den an ihm abgeschiedenen Ionen der Flüssigeit die Grösse der inneren Polarisation bedingen.

Bezeichnet

l die Länge des zwischen den Zuleitungsbäuschen der Säule,

L die Länge des zwischen den Zuleitungsbäuschen des Multiplicators liegenden Theils des polarisirten prismatischen Halbleiters,

q seinen Querschnitt,

w seinen specifischen Widerstand,

I die Intensität des primären polarisirenden Stromes,

M und S die Widerstände der Schliessung des Multiplicators und der Säule mit Ausnahme des polarisirten Halbleiters,

so ist, da die Zahl der polarisirten Theile des Halbleiters seiner Länge proportional ist und die Quantität der in der Zeiteinheit an jenen Theilen abgeschiedenen Ionen der ihn erfüllenden Flüssigkeit der Dichtigkeit des polarisirenden Stromes oder dem Querschnitt des Halbleiters umgekehrt entspricht, innerhalb gewisser Grenzen die elektromotorische Kraft E_1 der Polarisation demselben Werthe proportional, also

$$E_1 = \frac{nL}{q} I \; const.$$

Aendert man Querschnitt und Länge des Halbleiters in gleichem Verhältniss, so bleibt der Widerstand desselben, mithin I ungeändert. Ebenso bleibt nach dem Umschlagen der Wippe dann auch der Widerstand im Kreise des Galvanometers ungeändert; es muss daher der Ausschlag seiner Nadel stets denselben Werth für die Intensität des Polarisationsstromes ergeben.

E. du Bois-Reymond hat dieses Resultat bestätigt, indem er resp. 1 bis 6 Zoll lange Stäbe von in Wasser gesottenem Weissbuchenholz von $^1/_{64}$ bis $^6/_{64}$ Quadratzoll Querschnitt auf die oben angegebene Weise polarisirte. Die Ausschläge des Spiegels eines die Intensität des ursprünglichen Stromes messenden Galvanometers und der Nadel des den Polarisationsstrom messenden Multiplicators zeigten im Verhältniss zu der bedeutenden Aenderung der Länge und des Querschnitts der polarisirten Stäbe nur geringe Abweichungen bei den verschiedenen Versuchen.

Es lässt sich berechnen, dass die Intensität des secundären Polarisationsstromes ein Maximum haben muss, wenn der Widerstand des polarisirten Halbleiters

$$r = \frac{1}{s} \sqrt{\frac{S.M}{n}}$$

ist. Bei gleich bleibender Länge muss also die Dicke, bei gleich bleibender Dicke die Länge jenes Körpers geändert werden, um jenes Maximum zu erreichen. In beiden Fällen hat E. du Bois-Reymond das Maximum nachgewiesen. Um hierbei die Dicke des Halbleiters bequem zu verändern, wurde derselbe aus einzelnen Streifen von Birkenfournieren zusammengelegt, welche in Kochsalz- oder Kupfervitriollösung gesotten waren.

Hierher gehört wohl auch die interessante Beobachtung von Grotthuss [1]), dass, als er in ein Gefäss voll Lösung von salpetersaurem Silberoxyd eine geschlossene, mit derselben Lösung gefüllte Glasröhre stellte, die einen kleinen Riss hatte, beim Einsenken der Elektroden in das Gefäss und die Röhre sich an dem Riss zur Seite der positiven Elektrode metallisches Silber, zur Seite der negativen Elektrode Gas abschied. Es hatten wohl gleichfalls die dünnen Glasschichten an dem Riss den Strom geleitet.

IV. Polarisation durch Bildung von festen Schichten an der Oberfläche der Elektroden. Anomale Polarisation.

508 Wir betrachten jetzt die dritte Art, in welcher durch den elektrolytischen Process Veränderungen in der elektromotorischen Kraft im Schliessungskreise hervorgerufen werden.

1) Grotthuss, Gilb. Ann. Bd. LXI, S. 65. 1819*.

Wir haben schon §. 443 erwähnt, dass z. B. bei der Zersetzung von rdünnter Schwefelsäure zwischen Blei- oder Nickel- oder Silberelektron das auf der positiven Elektrode gebildete Superoxyd sich negativ verilt gegen die metallisch bleibende und ausserdem sich noch mit Wasseroff bedeckende negative Elektrode. Wir haben ebendaselbst angeführt, ıss diese zuerst von Sinsteden gemachte Beobachtung auch durch lanté[1]) zur Construction kräftig wirkender Ladungsbatterien verwent worden ist.

509 Zur Herstellung ganzer Ladungsbatterien stellt Planté in einem asten von Guttapercha von 25 Ctm. Länge und 25 Ctm. Höhe, der im neren mit Nuthen versehen ist, eine Anzahl von verticalen (etwa 20) Bleiatten auf, die in der Mitte durch Stäbchen von Guttapercha an einanr gehalten werden. Der Kasten wird mit verdünnter Schwefelsäure gellt. Durch einen Commutator, der dem Commutator von Müller Fig. 195, 451 ähnlich sein kann, werden die abwechselnden Platten mit den bein Polen einer Säule (2 Bunsen'schen Elementen) und dann mit der Leing verbunden, in der man den Polarisationsstrom verwenden will. it zwei solchen Säulen, in denen alle gleichartig polarisirten Bleiplatten ben einander verbunden sind, kann man bedeutende Glüh- und Schmelzirkungen erzielen.

Stellt man je zwei Bleiplatten a und b in einen mit verdünnter chwefelsäure gefüllten Kasten von Guttapercha einander gegenüber ıd verbindet durch den Müller'schen Commutator die Platten a einer nzahl solcher Kasten mit dem einen, die Platten b mit dem anderen ol der einen Säule, so dass alle Bleiplattenelemente neben einander vom rom durchflossen werden, so polarisiren sich alle gleichzeitig. Verbint man sie dann durch Drehung des Commutators alle hinter einander, kann man auf diese Weise eine Säule von grosser elektromotorischer raft herstellen. Die elektromotorische Kraft eines Elementes ergab sich eich 1,44 D. Der Widerstand ist ganz analog der des Bunsen'schen lementes.

Auch wenn sich Aluminium als positive Elektrode in verdünnter chwefelsäure mit einer Schicht von Suboxyd bedeckt, ist es gegen eine ische Platte stark elektronegativ (§. 343) und kann so zu einer starn Polarisation Veranlassung geben.

Aehnliche Polarisationen treten ein, wenn sich aus der durch den rom zersetzten Lösung auf den positiven Elektroden Superoxyde abheiden, z. B. bei der Elektrolyse von Blei-, Silber-, Manganlösungen vischen Platinelektroden.

In diesen Fällen fand Raoult[2]) nach der §. 478 angeführten Meode die elektromotorische Kraft gegen eine reine Platte ($D = 100$):

---

[1]) Planté, Compt. rend. T. L, p. 640. 1860*. Pogg. Ann. Bd. CIX, S. 655*. nn. de Chim. et Phys. [4] T. XV, p. 1868*. — [2]) Raoult, Ann. de Chim. et Phys.] T. II, p. 371. 1864*.

1. Platin mit AgO_2 in salpetersaurer Silberlösung 80
2. „ „ PbO_2 „ salpetersaurem Bleioxyd 70
3. „ „ MnO_2 „ schwefelsaurem Manganoxydul . . . 12

Es scheinen hier die negativsten Superoxyde diejenigen zu sein, deren Metalle die wenigste Verwandtschaft zum Sauerstoff haben.

Bei den eben besprochenen Versuchen ist die Ursache der Polarisation der Elektroden vollkommen klar; indess nur in wenigen Fällen kann man mit voller Sicherheit die wirklich stattfindenden Veränderungen der Oberfläche der Elektroden verfolgen, da dieselben meist nur die äusserste Schicht derselben betreffen und durch chemische Reactionen nicht wahrgenommen werden können.

510 Senkt man zwei blanke Eisendräthe, die mit den Polen einer Grove'schen Säule verbunden sind, in verdünnte Schwefelsäure und verbindet sie nach kurzer Schliessung der Kette durch eine Wippe für sich mit einem Galvanometer, so erweist sich der Drath, welcher als positive Elektrode gedient hat, als negativ, der andere als positiv [1]).

Die Polarisation ist hier durch die Gase bedingt, wie bei der Anwendung von Platindräthen, sie ist **normal** oder, wenn man will, **negativ**, da der durch sie erzeugte Strom sich von dem der primären Kette subtrahirt.

Lässt man aber die Kette etwas länger geschlossen und schaltet die Dräthe öfter abwechselnd in ihren Stromkreis und zwischen die Enden des Galvanometerdrathes ein, so kehrt sich die Polarisation der Dräthe um; der als positive Elektrode dienende Drath, an dem sich Sauerstoff entwickelt hat, wird elektropositiv, der andere negativ. Die Polarisation ist **anomal** oder **positiv**. Der durch sie erzeugte Strom addirt sich zu dem der primären Kette. — Wird der Strom der primären Kette noch länger durch die Dräthe geleitet, so kehrt sich noch einmal die Polarisation um, es tritt wieder eine **normale** Polarisation auf, der positive Eisendrath verhält sich stark elektronegativ. Er hat jetzt die Eigenschaft angenommen, welche man mit dem Namen der **Passivität des Eisens** bezeichnet, und die, wie wir im nächsten Capitel ausführlicher begründen werden, wahrscheinlich durch die Bildung einer dünnen Oxydoxydulhülle auf dem Eisen bedingt ist, welche ihm aber nichts von seinem metallischen Glanze raubt.

Verbindet man die auf diese Weise passiv gewordene Eisenelektrode für längere Zeit durch das Galvanometer mit der zweiten Eisenelektrode oder einem frischen Eisendrath, so kehrt sich bald wieder die Polarität um; der vorher passive, elektronegative Drath verhält sich wiederum positiv gegen den anderen Drath.

Eine Erklärung des Vorganges bei diesen merkwürdigen Polarisa-

---

1) Beetz, Pogg. Ann. Bd. LXVII, S. 41[illegible] (1846); vgl. auch Martens, Mém. [illegible] Brux. T. XIX. [illegible] 1845.

tionserscheinungen kann man darin finden, dass man das zuletzt beschriebene Phänomen ebenso gut an einem, auf gewöhnlichem Wege oxydirten, z. B. über einer Kerzenflamme angelaufenen Eisendrath beobachten kann.

Senkt man einen angelaufenen Eisendrath zugleich mit einem mit ihm durch ein Galvanometer verbundenen, nicht angelaufenen, blanken Eisendrath in Kochsalzlösung oder kaustische Lauge, so verhält sich der erstere negativ; indess hört der Strom bald auf. In verdünnter Säure kehrt sich der Strom hierbei um, und um so schneller, je dünner die Oxydhaut auf dem angelaufenen Drath ist.

Diese Erscheinung rührt nicht von einer Polarisation her, da beim Erwärmen, welches die polarisirenden Gase entfernen und daher die Polarisation vermindern würde, die Intensität des Stromes wächst. Der Grund derselben ist vielmehr, wie oben, in der elektrolytischen Abscheidung von Wasserstoff an der Oberfläche des oxydirten Drathes zu suchen, der die feine elektronegative Oxydhaut auf demselben reducirt und ihm eine reine metallische Oberfläche ertheilt.

Auch ein in Salpetersäure passivirter Eisendrath (s. weiter unten) verhält sich ebenso wie ein über der Flamme angelaufener Drath, nur muss man dann statt der verdünnten Säure eine Salpetersäure verwenden, welche gerade die richtige Concentration hat, dass in ihr der passive Drath nicht activ, der active nicht passiv wird.

Metallisches Eisen, sei es in einem Wasserstoffstrom oder auch in geschmolzenem Wismuth erhitzt worden, verhält sich immer gegen nicht erhitztes positiv, gerade wie ein von seiner Oxydhülle befreiter, vorher angelaufener oder in Salpetersäure passivirter Eisendrath.

Es ist demnach höchst wahrscheinlich, dass frischer Eisendrath stets mit einer gegen reines Eisen sich negativ verhaltenden Schicht bedeckt ist. Diese wird durch das Erwärmen oder auch durch die Abscheidung des Sauerstoffs, wenn man den Drath als positive Elektrode verwendet, fortgenommen, und der Drath verhält sich dann, wie reines Eisen, positiv. — Die Schicht wird auch entfernt, wenn man, wie in unserem zweiten Beispiel, den Drath wirklich oxydirt, und dann die Oxydfläche durch Wasserstoff reducirt. Jedesmal muss indess der Drath vor seinem positiven Verhalten erst mit einer elektronegativen Schicht von Sauerstoff oder Oxyd bedeckt sein.

Nickeldräthe verhalten sich ähnlich wie Eisendräthe, namentlich wenn man die Flüssigkeit erwärmt, in welcher sie als Elektroden benutzt werden, vermuthlich weil die auf ihrer Oberfläche gebildete Oxydhülle sich schwerer löst, als die Oxydhülle des Eisens.

Auch bei Elektroden von amalgamirtem Zink in Brunnenwasser und destillirtem Wasser zeigt sich nach E. du Bois- 511

Reymond[1]) die positive Polarisation. Verbindet man die in destillirtem Wasser stehenden Elektroden durch eine Siemens'sche Wippe abwechselnd mit einer Säule und einem Galvanometer, so zeigt dieses zuerst eine negative Polarisation der Elektroden an, die zu Null wird und bald in eine positive Polarisation übergeht. Hebt man jetzt den primären Strom auf, so nimmt zuerst noch die positive Polarisation zu, wahrscheinlich, weil die negative Polarisation, welche schneller erscheint als die positive, auch schneller als letztere abnimmt. — Schliesst man die Elektroden im Wasser länger in den Schliessungskreis der primären Säule ein, ehe man dieselben mit dem Galvanometer verbindet, so zeigt sich bei Anwendung schwacher Ströme gleich eine positive Ladung, bei starken indess erst ein schwacher Ausschlag, der der negativen Polarisation entspricht, sich aber schnell in den entgegengesetzten umwandelt.

Auch Kupferdräthe [2]) in Kupfervitriollösung zeigen bei Strömen von geringer Intensität Spuren einer positiven Polarisation.

512 Ein ganz ähnliches Beispiel dieser Art hat E. du Bois-Reymond[3]) am käuflichen, eisenhaltigen Zink in Lösung von käuflichem Zinkvitriol beobachtet.

Leitet man durch einen Zersetzungsapparat, welcher Elektroden von Zinkdrath in concentrirter Lösung von Zincum sulfuricum (Pharmac. Bor.) enthält, den Strom eines Grove'schen Elementes während einiger Secunden, so erhält man bei Verbindung der Dräthe mit einem Galvanometer vermittelst einer Wippe einen Ausschlag, der anzeigt, dass die Elektroden, wie gewöhnlich, normal negativ polarisirt sind. Dasselbe geschieht, wenn man schwache Ströme während kurzer Zeit durch sie hindurch leitet. Lässt man aber die schwachen Ströme längere Zeit oder, z. B. vermittelst einer Siemens'schen Wippe, oft hinter einander durch sie hindurchgehen, so beobachtet man beim Umschlagen der Wippe eine entgegengesetzte, anomale, positive Polarisation. Besitzt das Galvanometer einen Magnet mit kurzer Schwingungsdauer, so beobachtet man hierbei noch zuerst einen kleinen Ausschlag, welcher der normalen Polarisation entsprechen würde, und dann erst eine Umkehr des Magnetes und eine Ablenkung desselben im Sinne der anomalen, positiven Polarisation.

Beide Polarisationen scheinen also zu gleicher Zeit zu bestehen. Die positive Polarisation scheint aber mit wachsender Stromintensität in geringerem Grade zuzunehmen, als die negative.

Ebenso braucht die erstere mehr Zeit zur Entwickelung, nimmt aber nach Aufhebung des polarisirenden Stromes langsamer ab, als die negative Polarisation.

In Folge der positiven Polarisation des käuflichen Zinks in Zinkvitriollösung kann es kommen, dass, wenn bei Verbindung zweier in jene

---

1) E. du Bois-Reymond, Untersuchungen. Bd. I, S. 236 u. 610. 1848*: Monatsberichte, 1859. S. 472*. — 2) Ibid. S. 474*. — 3) Ibid. S. 450 u. 461*.

Lösung gesenkter Zinkplatten durch einen Drath die Ungleichheit der Oberflächen beider Platten einen Strom zwischen ihnen erzeugt, dieser Strom durch die eintretende Polarisation nicht nur nicht aufhört, sondern im Gegentheil an Intensität zunimmt, so dass auch die Ungleichheit der Platten sich vermehrt.

Eisendräthe in Lösung von käuflichem Zinkvitriol geben dieselben Erscheinungen.

Da nun chemisch reines Zink keine Spur einer positiven Polarisation zeigt, ist es wohl möglich, dass diese beim käuflichen Zink durch den Eisengehalt desselben bedingt sei und auf denselben Gründen beruhe, wie die §. 510 beschriebene, zuerst von Beetz beobachtete positive Polarisation des Eisens.

Durch diese Veränderungen der Elektroden entstehen leicht Stromesschwankungen, die in gewissen Fällen ein abwechselndes Auf- und Absteigen der Stromesintensität bedingen. Verwendet man z. B. Elektroden von Kupfer oder besser eine positive Elektrode von amalgamirtem Zink in verdünnter Schwefelsäure, so nimmt die Intensität des Stromes durch die eintretende Polarisation ab. Plötzlich beginnt sie dann aber wieder zu steigen, um von Neuem zu fallen. Bei jeder solchen Schwankung der Intensität bemerkt man weisse Wolken, welche sich auf der Elektrode bilden [1]), und die wohl die Bildung von Oxydschichten andeuten, welche durch die elektrolytische Wirkung des Stromes entstehen, sich aber auflösen, wenn der Strom zu einem gewissen Minimum herabgesunken ist, und dann die Oberfläche der Elektrode positiv polarisirt zurücklassen.

V. Polarisation in den Elementen.

513 Alle Ursachen welche in einem Zersetzungsapparat eine Polarisation hervorrufen können, vermögen dieselbe auch in den von den Strömen durchflossenen Elementen selbst zu erzeugen.

Wir haben schon früher angeführt, dass auch auf den Erregerplatten einer einfachen Kette von Zink und Kupfer oder Platin in verdünnter Schwefelsäure, Salzwasser u. s. f. sich durch die Ablagerung des Wasserstoffs auf dem elektronegativen Metall bei der Schliessung der Kette eine Polarisation herstellt, welche den Strom der Kette bald auf ein Minimum reducirt; dass aber in diesem Falle die Polarisation durch den elektronegativen Bestandtheil der Lösung, z. B. durch den Sauerstoff bei Anwendung von verdünnter Schwefelsäure, oder durch Chlor bei Anwendung von Kochsalzlösung, fortfällt, da sich dieselben mit dem Zink verbinden. Daher vermag eine eine Zeit lang geschlossene Säule, wie schon Ritter [2]) bemerkte, weniger elektrolytisch zu wirken, als eine frisch zusammengesetzte.

---

[1]) Joule, Phil. Mag. [3] Vol. XXIV, p. 106. 1844*. — [2]) Ritter, Gilb. Ann. Bd. XIII, S. 274. 1803*.

Man kann diese Polarisation der negativen Erregerplatten durch den Wasserstoff nachweisen, wenn man eine Zinkplatte mit einer Silberplatte in verdünnter Kochsalzlösung ($^1/_{15}$) verbindet, und dann die Silberplatte mit einer gleichfalls in die Lösung gestellten, nicht mit der Zinkplatte in Verbindung stehenden Silberplatte durch ein Galvanometer verbindet. Die erste Silberplatte ist positiv gegen die zweite. Ebenso verhält sich eine Goldplatte u. s. f. Es ändert sich durch dies Verfahren scheinbar die Stellung der negativen Metalle, Silber, Kupfer u. s. f. in der Spannungsreihe [1]).

Hat sich bei der Schliessung eines einfachen Elementes durch Abscheidung von Wasserstoff eine Polarisation gebildet, so findet in Folge der dadurch bewirkten Verminderung der Stromintensität die fernere Abscheidung von Wasserstoff immer langsamer statt. So nimmt die Polarisation erst schnell, dann langsamer bis zu einem Maximum zu, und in gleichem Verhältniss die Intensität des Stromes bis zu einem Minimum ab.

514 Die Polarisation übt hierbei auf die ursprüngliche elektromotorische Kraft der Kette selbst direct keinen ändernden Einfluss aus; sie subtrahirt sich einfach von derselben. Dies hat Poggendorff [2]) gezeigt. Er bestimmte durch die Compensationsmethode die elektromotorische Kraft E einer Kette (K) aus Zink und Platin in verdünnter Schwefelsäure = 21,62 — 21,81, und die eines Grove'schen Elementes (G) E = 23,42 — 23,26. Drei Grove'sche Elemente wurden nun mit dem Element K so verbunden, dass die elektromotorische Kraft der ersteren der des letzteren entgegenwirkte. Hierbei wurde die Platinplatte des letzteren mit Sauerstoff, die Zinkplatte mit Wasserstoff polarisirt. Die elektromotorische Kraft p der Polarisation $Pt_O + Zk_H$ ergiebt sich direct = 18,74 — 19,50. Es musste also die elektromotorische Kraft der Ketten mit der Polarisation zusammen schwanken zwischen

$$\begin{Bmatrix} 3 \times 23{,}42 - 21{,}62 - 18{,}74 \\ 3 \times 23{,}26 - 21{,}81 - 19{,}50 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} 29{,}90 \\ 28{,}47 \end{Bmatrix}$$

Bei verschiedenen Stromintensitäten ergab sie sich bei directen Beobachtungen = 27,60 — 35,16.

Es ist einleuchtend, dass nur in dem Falle, wo die ursprüngliche elektromotorische Kraft eines Elementes grösser ist, als die darin sich bildende Polarisation, dasselbe bei einfacher Schliessung durch einen Metalldrath einen dauernden Strom liefern und das Wasser seiner erregenden Flüssigkeit andauernd zersetzen kann. Dies kann z. B. geschehen in einem aus einer amalgamirten Zink- und Platinplatte in verdünnter Schwefelsäure bestehenden Element, dessen elektromotorische Kraft etwa im Verhältniss von 25 bis 30 zu 21 grösser ist, als die in demselben

---

[1]) Marianini, Saggio, Ann. de Chim. et Phys. T. XXXIII, p. 113. 1826; Schweigg. Journ. Bd. XLIX, S. 39*. — [2]) Poggendorff, Pogg. Ann. Bd. LXVII, S. 532. 1846*.

allein auftretende Polarisation des Platins durch Wasserstoff [1]). Aehnliche Elemente aus Eisen und Platin oder Eisen und Kupfer, deren elektromotorische Kräfte sich zu der der Polarisation des Platins oder Kupfers in ihnen nur wie 20 bis 15 zu 21 und 11 zu 21 verhalten, sollten dagegen keinen dauernden Strom liefern können.

Da indess die Polarisation von der Stromintensität abhängig ist, so erreicht sie nie ganz die Grösse der elektromotorischen Kraft der Kette, und es bleibt in ihrem Schliessungskreise immer ein geringer Strom und eine schwache Wasserzersetzung übrig.

Wenn ein einzelnes Element bei der Schliessung durch einen Metalldrath in seiner Erregerflüssigkeit das Wasser nicht dauernd zersetzen und einen Strom liefern kann, so kann dies auch nicht in einer Säule von n solchen Elementen stattfinden, da in jedem einzelnen Element die elektromotorische Kraft durch die Polarisation aufgehoben wird [2]).

515 Da die Grösse der Polarisation innerhalb gewisser Grenzen von der Dichtigkeit der Ströme abhängt, so ist dieselbe auch in den einfachen Elementen unter sonst gleichen Umständen um so kleiner, die Abnahme der Intensität des durch dieselben erzeugten Stromes um so geringer, je grösser der Gesammtwiderstand des Schliessungskreises des Elementes ist.

Dasselbe gilt selbstverständlich auch von den Strömen einer aus mehreren Elementen zusammengesetzten Säule. — Bei verschiedenen, aus gleichen Elementen erbauten Säulen wird bei gleicher Schliessung die Polarisation um so stärker sein, die Intensität des Stromes um so schneller abnehmen, je grösser die Anzahl der Elemente der Säule ist, da mit dieser die Intensität des primären Stromes zunimmt. — Je mehr der äussere Widerstand gegen den inneren Widerstand der Säulen verschwindet, desto mehr wird die Wirkungsabnahme bei Säulen von verschiedener Elementenzahl dieselbe sein, da dann die Intensität ihrer Ströme vor dem Eintritt der Polarisation gleichfalls immer mehr dieselbe ist [3]).

Bei gleicher Stromintensität wird ferner ein Element mit grossen Metalloberflächen viel langsamer an Kraft abnehmen, als ein solches mit kleinen Oberflächen, da in jenem die Stromesdichtigkeit geringer ist. Da nun in den einfachen Elementen die Polarisation nur durch die Abscheidung des Wasserstoffs bedingt ist, so wird, wenn man die Kupfer- oder Platinplatte eines solchen Elementes grösser macht als die Zinkplatte, die elektromotorische Kraft desselben durch die Polarisation weniger geschwächt, als wenn die Zinkplatte bedeutend grösser als die Kupfer- oder Platinplatte ist [4]). Deshalb umgiebt man in cylindrischen Elementen lieber einen kleinen Zinkcylinder mit einem weiteren Kupfercylinder, als umgekehrt. Bei Elementen, in denen keine Polarisation stattfindet, z. B.

[1]) Poggendorff, Pogg. Ann. Bd. LXX, S. 180. 1847*. — [2]) Vgl. auch Poggendorff, Pogg. Ann. Bd. LXX S. 177. 1847*. — [3]) Ueber diesen, so wie die folgenden Punkte siehe namentlich Fechner's Maassbestimmungen. — [4]) Marianini l. c.

Daniell'schen und Grove'schen Elementen, ist es dagegen völlig gleichgültig, welche der beiden Erregerplatten die grössere ist [1]).

Ein Verhältniss der Oberflächen von 1 : 8 bis 1 : 16 scheint im Allgemeinen hierbei zur Erreichung des Maximums des Effectes zu genügen. Diese Resultate gehen auch schon aus den Versuchen von Fechner über den Uebergangswiderstand (§. 457) hervor.

516 Da sich nach Crova (§. 471) die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft p der Polarisation von der Intensität I des polarisirenden Stromes durch eine Gleichung

$$p = A - Be^{-\alpha I}$$

darstellen lässt, wo A, B und α Constante sind, so wird ein inconstantes Element von der ursprünglichen elektromotorischen Kraft E und dem inneren Widerstand R, wenn es durch eine Leitung vom Widerstand r geschlossen wird, einen Strom erzeugen, dessen Intensität

$$I = \frac{E - p}{R + r} = \frac{E - A + Be^{-\alpha I}}{R + r} = \frac{C + Be^{-\alpha I}}{R + r}$$

ist, wo $C = E - A$ gesetzt wird.

Bestimmt man bei Einschaltung zweier Widerstände r und starker Stromintensität, wo $Be^{-\alpha I}$ nahezu gleich Null zu setzen ist, den entsprechenden Werth I und daraus den Werth R, so kann man direct bei grösseren Widerständen durch Messung der nunmehr variablen, kleineren Intensität I die Formel prüfen. Nach Crova [2]) lässt sich bei verschiedenen, mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten Elementen, deren Metallplatten 12 Ctm. hoch, 7 Millim. breit sind, und welche alle im Vacuo untersucht wurden, um die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft zu verhindern, die Intensität I darstellen durch die Werthe

$$\text{Zink-Platin} \quad I = \frac{26,898 + 2,886\, e^{-21,78\, I}}{33,2 + r}$$

$$\text{Zink-Kohle} \quad I = \frac{15,239 + 10,376\, e^{-13,034\, I}}{28,86 + r}$$

$$\text{Zink-Eisen} \quad I = \frac{15,736 + 7,635\, e^{-15,638\, I}}{33,3 + r}$$

$$\text{Zink-Kupfer} \quad I = \frac{15,677 + 3,869\, e^{-15,503\, I}}{23,8 + r}.$$

Als Einheiten der elektromotorischen Kraft und des Widerstandes sind die §. 471 angeführten gewählt.

517 Wird eine aus einer Flüssigkeit und zwei Metallen zusammengestellte Kette nach dem Gebrauch eine Zeit lang geöffnet, so zeigt die-

[1]) Daniell, Phil. Trans. 1842. pt. II, p. 140*. — [2]) Crova, Ann. de Chim. et Phys. [4] T. IV, p. 37. 1865*.

selbe beim Schliessen einen Theil ihrer früheren Wirksamkeit[1]), indem sich namentlich der polarisirende Wasserstoff allmählich in der Flüssigkeit auflöst[2]).

Wird ferner der Schliessungskreis einer Kette verändert, indem man in denselben grössere Widerstände als vorher einführt, so vermindert sich dadurch die Stromintensität und zugleich die Polarisation, wenn nicht noch nach der Einschaltung der neuen Widerstände die Intensität so bedeutend ist, dass die Polarisation das Maximum ihres Werthes bewahrt. Stellt man daher nach Entfernung der neuen Widerstände die alte Schliessung wieder her, so ist die Intensität des Stromes in derselben anfänglich grösser als vorher.

Wird umgekehrt während der Schliessung der Widerstand verringert, so nimmt die Polarisation zu, und die Intensität des Stromes ist bei Wiederherstellung der Schliessung gegen vorher vermindert.

Wird während der Schliessung eines einfachen Elementes die Oberfläche seiner negativen Erregerplatte verringert, so wächst dadurch die Polarisation, da auf der freien Oberfläche jener Platte die Dichtigkeit des Stromes, mithin auch die Dichtigkeit des abgelagerten Wasserstoffes zunimmt. Bei Wiederherstellung der früheren Verhältnisse zeigt sich daher die Stromintensität verringert. — Bei einer gleichen Aenderung der Oberfläche der positiven Erregerplatte tritt dies nicht ein, da hier keine Polarisation stattfindet.

Man bezeichnet die durch diese und ähnliche Umstände in Folge der Polarisation stattfindenden Aenderungen der Intensität des Stromes einer Kette mit dem Namen des Wogens der Kraft der Kette.

Da innerhalb gewisser Grenzen die Polarisation mit der Dichtigkeit des Stromes bis zu einem Maximum zunimmt, so ist der Umfang des Wogens um so kleiner, je grösser der Widerstand des Schliessungskreises einer Kette ist[3]). Das Wogen ist daher in einer mit Brunnenwasser geladenen Kette bedeutender, als in einer mit reinem Wasser gefüllten, bei langen Schliessungen kleiner als bei kurzen. Es ist ferner bei gleicher Stromintensität geringer bei Elementen mit grossen Erregerplatten, als bei solchen mit kleinen u. s. f.

518 Alle Ursachen, welche die polarisirenden Gase von den Oberflächen der Erregerplatten eines Elementes entfernen, vermehren ihre Wirksamkeit. Schüttelt man daher ein aus einer Zink- und Kupferplatte in verdünnter Schwefelsäure bestehendes und durch ein Galvanometer geschlossenes Element, oder bewegt man die Kupferplatte allein oder reibt ihre Oberfläche mit der Fahne einer Feder, so wird durch die Fortschaffung des polarisirenden Wasserstoffs die Stromintensität gesteigert.

Aus demselben Grunde vermehrt sich die Intensität des Stromes

---

[1]) Ritter, Gilb. Ann. Bd. XIII, S. 265. 1803*. — [2]) Henrici, Pogg. Ann. Bd. XLVII, S. 442. 1839*. — [3]) Ohm, Schweigg. Journ. Bd. LXIV, S. 138. 1832*.

einer Säule vorübergehend, wenn man sie unter die Glocke einer Lu- pumpe setzt und den Luftdruck vermindert[1]), da sich hierdurch die P- larisation durch den Wasserstoff vorübergehend vermindert. Sehr b- nimmt jedoch die Intensität wieder ab, und die Säule wird unwirk- als in der Luft, deren Sauerstoff den polarisirenden Wasserstoff - dirt (s. u.). Umgekehrt vermindert Steigerung des Luftdrucks die In- sität des Stromes vorübergehend[2]).

Giesst man an dem negativen Metall eines Kupferzinkelements n- dem Aufhören seines Stromes neue Säure ein, so verdrängt diese di- das Kupfer liegende, mit Wasserstoff gesättigte Flüssigkeitsschicht, - die Kupferplatte polarisirende Wasserstoff löst sich zum Theil auf, - der Strom beginnt von Neuem. Alleiniges Zugiessen von Säure zur Z- platte hat selbstverständlich keinen Erfolg.

Die Erhöhung der Temperatur der erregenden Flüssigkeit des E- mentes vermehrt die Spannkraft des Wasserstoffgases und vermin- seine Dichtigkeit an der negativen Erregerplatte und somit auch die P- larisation (vgl. §. 501). — Die durch diese Verminderung der Polari- tion erfolgende Zunahme der Stromintensität[3]) bleibt dann auch b- Abkühlen noch einige Zeit bei, bis sich die Polarisation wieder in i- früheren Grösse herstellt. Deshalb glaubte Marianini[4]), dass d- einmalige Erwärmen die Leitungsfähigkeit der Lösungen dauernd v- bessert werden könne.

519 Auch wenn von aussen dem Wasser der einfachen Kupfer-Zink-E- Substanzen zugeführt werden, welche den an ihrer negativen Erre- platte auftretenden Wasserstoff vernichten, erhöht sich ihre Wirksamk-

Während daher die Intensität des Stromes einer Volta'schen Säule in Stickstoff, Wasserstoff, dem luftleeren Raume schnell abnimmt, behält sie ihre Wirksamkeit in der Luft oder besser noch im Sauer- stoffgas länger bei[5]). Dabei wird das Sauerstoffgas allmählich von der Säule absorbirt, indem sich dasselbe mit dem an den Kupferplatten derselben angehäuften polarisirenden Wasserstoff verbindet und so die polarisirende Wirkung des letzteren vernichtet[6]).

Deshalb vermehrt sich auch momentan die Intensität des Stromes eines einfachen Elementes, wenn man die negative Erregerplatte aus der Flüssigkeit heraushebt und sie wieder in dieselbe einsenkt. — In einer Wasserstoffatmosphäre ist derselbe Process ohne Erfolg[7]).

---

[1]) Haldane, Nichols. Journ. Bd. IV, S. 241; Gilb. Ann. Bd. VII, S. 192. 1801*; Biot und Cuvier, Ann. de Chim. T. XXXIX, p. 242. 1802*; Gilb. Ann. Bd. X, S. 161*. — [2]) De la Rive, Archives de l'Electr. T. III, p. 161*. — [3]) Gay-Lussac und Thénard, Recherches physico-chimiques T. I, p. 24. Paris 1811*; Gilb. Ann. Bd. XXXVIII, S. 141*. — [4]) Marianini, Saggio u. Schweigg. Journ. Bd. XLIX, S. 45 u. 266. 1827*. — [5]) Biot u. Cuvier, Ann. de Chim. et de Phys. T. XXXIX, p. 242. 1802*; Gilb. Ann. Bd. X, S. 31 u. 161. 1802*; van Marum, Gilb. Ann. Bd. X, S — [6]) Davy, Nichols. Journ. Vol. IV, p. 337, 380 und 394; Gilb. Ann. 1801*; Haldane, l. c.* — [7]) Joule, Phil. Mag. Vol. XX, p. 101. 1842*.

In gleicher Weise bewirkt auch in Folge des Luftzutrittes das Lüf- einer zusammengepressten Volta'schen Säule eine vorübergehende ıahme ihrer Kraft [1]).

Die Vermuthung, dass hierbei der Sauerstoff durch directe Oxyda- ı der positiven (Zink-) Platten in der Säule wirksam sei, ist irrig, da gewöhnliche Sauerstoff sehr schwach elektromotorisch wirkt [2]), (z. B. ler Gassäule). — Dies ergiebt sich noch deutlicher aus Versuchen von etz [3]), bei welchen er zwei gleiche Platin-Zinkelemente, das eine mit haltigem, das andere mit luftfreiem Wasser füllte, und sie nun in em Stromkreis einander entgegenstellte, so dass die durch sie erzeug- Ströme sich in demselben subtrahirten. Ein zugleich eingefügtes lvanometer zeigte keinen Ausschlag, so dass beide Elemente ganz iche elektromotorische Kräfte besitzen. Stellte er indess die beiden emente erst in gleicher Stellung hinter einander in den Stromkreis, ss in ihnen ein Strom entstehen konnte, der zersetzend wirkte, so zeigte i nachheriger Entgegenstellung das Element mit lufthaltigem Wasser ein bergewicht, da jetzt in ihm die Polarisation in Folge der Oxydation s polarisirenden Wasserstoffes durch den Sauerstoff der Luft geringer worden ist.

Auch direct hat Beetz gezeigt, dass der Sauerstoff der Luft nur auf e negative Platte der Säule depolarisirend, nicht aber durch seine oxy- renden Eigenschaften auf die positive elektromotorisch erregend wirkt. r setzte auf ein Glas einen Kork, durch welchen zwei Glasröhren hin- rch gesteckt waren. In der einen (P) war ein Platinstreif, in der an- ren (Z) ein Zinkstreif vermittelst oben auf die Röhren aufgesetzter, tdicht schliessender Korke befestigt. Von den Streifen gingen zwei äthe zu einem Galvanometer. Der ganze Apparat wurde mit ausge- chtem Wasser gefüllt. Der Strom des so bereiteten Elementes wurde ld durch die eintretende Polarisation äusserst schwach. Blies man nun rch ein durch den Kork auf dem Glase gehendes Capillarrohr einige ftblasen zu der Zinkplatte im Rohr Z, so stieg die am Galvanometer obachtete Intensität des Stromes sehr wenig und nur im ersten Mo- nt, vermuthlich nur durch die Erschütterung des Apparates. Beim nblasen von Luft in das den Platinstreif enthaltende Rohr P nahm gegen die Intensität des Stromes sehr stark zu [4]).

Aus demselben Grunde kann man die durch die Polarisation ge- ıwächte Wirksamkeit einer länger geschlossenen Säule temporär wie- r herstellen, wenn man durch sie den Strom einer stärkeren Säule in r Richtung hindurchleitet, dass er dem Strom der ersten Säule ent- 520

[1]) Parrot, Gilb. Ann. Bd. XXI, S. 198. 1805*. — [2]) Adie, Edinb. n. Phil. ırn. Vol. XXXVIII, p. 97 u. T. XXXIX, p. 327; Phil. Mag. Vol. XXXI, p. 350. 1847*; la Rive, Archives de Genève T. I, p. 167. 1846*. — [3]) Beetz, Pogg. Ann. LXXIV, S. 381. 1849*. — [4]) Vgl. auch Viard, Ann. de Chim. et Phys. T. XXXVI, 129. 1852*; und T. XLII, p. 5. 1854*.

gegenwirkt. Durch die elektrolytische Wirkung der zweiten Säule wird hierbei Sauerstoff an den durch Wasserstoff polarisirten Platten der ersten Säule entwickelt, und so ihre Polarisation aufgehoben [1]).

Wird daher eine Kette, welche für sich in Folge der Polarisation nur eine schwache Wirkung zeigt, einer stärkeren entgegengestellt, deren Strom ihre Polarisation vernichtet, so scheint sie in dieser Verbindung eine stärkere elektromotorische Kraft zu entwickeln, als für sich allein; die im Schliessungskreise thätige elektromotorische Kraft ist kleiner als die Differenz der ursprünglichen elektromotorischen Kräfte. Dies kann z. B. bei entgegengesetzter Verbindung zweier constanter Ketten, einer Grove'schen und Daniell'schen, geschehen, wo sich dann auf der Zinkplatte der letzteren der stärker elektromotorische Wasserstoff abscheidet. Durch diese Polarisation wird auch die Constanz des Stromes beeinträchtigt. Bei Verbindung der Ketten in gleicher Richtung ist dagegen der Strom constant, und die elektromotorische Kraft der Summe der ursprünglichen Kräfte gleich.

521 Ebenso wie der Sauerstoff selbst bewirken andere Stoffe, welche der Flüssigkeit einer einfachen Kette hinzugesetzt werden, wenn sie das Erscheinen des polarisirenden Wasserstoffs verhindern, eine grössere Constanz ihrer Wirkung, so z. B., wie schon Davy [2]) beobachtete, der Zusatz von Eisenoxydlösungen oder Salpetersäure zu dem Wasser einer aus Zink und Kupfer oder Platin oder Kohlenplatten zusammengestellten Säule.

Selbstverständlich braucht der den Wasserstoff vernichtende Stoff nur an der negativen Erregerplatte der Kette angehäuft zu sein. Aus diesem Grunde bedient man sich jetzt allgemein der Elemente mit zwei Flüssigkeiten. In den Elementen von Grove, Bunsen und den Eisenelementen geschieht die Oxydation des Wasserstoffs durch Umgeben des Platins, der Kohlen- oder Eisencylinder mit Salpetersäure, und letztere wird hierbei zu Untersalpetersäure reducirt, welche in rothen Dämpfen entweicht. Bei Ersetzung der Salpetersäure durch Chromsäure oder ein Gemisch von chromsaurem Kali und Schwefelsäure reducirt sich entsprechend die Chromsäure zu Chromoxyd. Ebenso erscheint in der Daniell'schen Kette kein Wasserstoff, sondern es reducirt sich dafür metallisches Kupfer an der negativen Kupferplatte derselben aus der umgebenden Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, während die Säure und der Sauerstoff des letzteren mit dem Wasserstoff der die Zinkplatte umgebenden Schwefelsäure an der Grenzfläche beider Flüssigkeiten zusammentreffen. Ist indess die Lösung des schwefelsauren Kupferoxyds sauer, wie sie es nach längerem Gebrauch der Säule wird, so scheidet sich auch etwas Wasserstoff auf der Kupferplatte aus und dann vermehrt z. B. Erschüttern oder Zuleiten von Luft zu derselben die Intensität des Stromes ein wenig; ein

[1]) Poggendorff, Pogg. Ann. Bd. LV, S. 56. 1842*. — [2]) Davy, Nicholson's Journ. Vol. IV, p. 296, 337, 380, 394 und 527; Gilb. Ann. Bd. VIII, S. 316. 1801*.

deutlicher Beweis, dass auch bei dieser sogenannten „constanten" Säule eine geringe Polarisation eingetreten war [1]).

Auch die Polarisation durch elektromotorisch wirkende feste Ueberzüge, durch Abscheidung der Ionen in der Lösung u. s. f. kann sich in den Elementen bilden. Ebenso kann sich die innere Polarisation und die Polarisation an der Grenzfläche zweier Lösungen in Elementen mit zwei Flüssigkeiten herstellen, in denen letztere durch poröse Wände von einander getrennt sind. Indess sind die elektromotorischen Kräfte dieser letzteren Polarisationen so gering, dass sie gegen die elektromotorische Kraft der Ketten selbst als verschwindend klein angenommen werden können.

522 In den Gassäulen [2]), die z. B. aus Platinblechen erbaut sind, welche abwechselnd in Röhren voll Wasserstoff und Röhren voll ausgekochter verdünnter Schwefelsäure eintauchen, vermindert sich bald die Stromintensität durch elektrolytische Abscheidung von Wasserstoff auf den Platinblechen in der verdünnten Säure. Enthalten letztere Röhren dagegen Sauerstoffgas, welches selbst nur sehr schwach elektromotorisch wirkt, so verbindet sich dasselbe durch die katalytische Wirkung des Platins mit dem daselbst abgeschiedenen Wasserstoff, und die Polarisation wird aufgehoben; der Strom dauert fort. Ebenso ist eine Gaskette, wie die beschriebene, wenn sie unter eine Glasglocke voll Stickstoff gestellt wird, bald ganz unthätig, während sie in der Luft und unter einer Glocke voll Sauerstoff länger wirksam ist. Dabei wird dann der Sauerstoff langsam durch die verdünnte Säure des Gaselementes absorbirt [3]).

523 Setzt man zwischen die Kupfer- und Zinkplatte eines gewöhnlichen, mit verdünnter Säure geladenen Elementes eine Platinplatte oder baut man eine gewöhnliche Volta'sche Säule aus einzelnen Metallplatten, z. B. von Zink und Kupfer und befeuchteten Tuchscheiben auf, und schiebt in die Säule Zwischenplatten von Platin oder Kupfer ein, wie z. B. in folgendem Schema:

				Platin		Platin			
Zink.	Tuch.	Kupfer.	Tuch.	oder	Tuch.	oder	Zink.	Tuch.	Kupfer.
				Kupfer.		Kupfer.			

so werden die Zwischenplatten bei der Schliessung der Säule auf beiden Seiten durch die elektrolytisch ausgeschiedenen Gase polarisirt, und der Strom der Säule nimmt sehr stark ab. Diese Abnahme wächst offenbar mit der Anzahl der Zwischenplatten.

Verbindet man zwei Zwischenplatten einer geschlossenen Säule mittelst zweier Dräthe mit einem Galvanometer, so erhält man in demselben Ströme, die aus dem Hauptstrom der Säule abgeleitet sind.

Je nach der Grösse der durch die Polarisation der Zwischenplatten geschwächten elektromotorischen Kraft der ausserhalb und zwischen den

---

1) Beetz, Pogg. Ann. Bd. LXXIX, S. 101. 1850*. — 2) Grove, Phil. Mag. Vol. XXIV, S. 268*; Phil. Trans. 1843. Vol. II, p. 1*. — 3) Vgl. auch de la Rive, Archives de l'El. T. III, p. 525. 1843*.

Zwischenplatten liegenden Theile der Säule können diese Ströme verschiedene Intensität und Richtung haben. Die Gesetze derselben folgen unmittelbar nach dem Ohm'schen Gesetz aus den in jedem Zweige Schliessung vorhandenen elektromotorischen Kräften und Widerst

Es sind dadurch die vielen, oft sehr verworrenen und widersprechenden Angaben über die Wirkung der Zwischenplatten völlig ins Klare bracht und fortan ohne weiteres Interesse [1]).

523a. Folgende Erscheinung gehört ebenfalls hierher: Leitet man einen, mit einem befeuchteten Faden umgebenen Drath *abcd* einen Str von *b* nach *c*, so scheiden sich die Ionen der Flüssigkeit in *b* und *c* und erzeugen dadurch nach dem Oeffnen des Stromes Polarisationsströme die in den einzelnen Theilen des Drathes resp. von *c* nach *b*, von *a* nach *b*, von *c* nach *d*, und in dem umgebenden Faden entgegengesetzt fliessen. Ein mit zweien, zwischen *a* und *b*, *b* und *c*, *c* und *d* liegenden Stellen des Drathes verbundenes Galvanometer zeigt daher Ströme an, die im ersten Fall dem primären Strom in *bc* entgegen, in den beiden letzten gleich gerichtet sind. Sie steigen je nach der Natur des Drathes und der in *ab* (Platindrath und Kupfervitriollösung) oder in *cd* (Bleidrath Weingeist und Glycerin) schneller an [2]).

VI. Unpolarisirbare Elektroden.

524 In gewissen Fällen, namentlich für physiologische Versuche, ist es von grosser Wichtigkeit, Elektroden in einer Lösung anzuwenden, welche wo möglich beim Hindurchleiten von Strömen gar keine Polarisation irgend einer Art zeigen. — Deshalb hat E. du Bois-Reymond (l. c.) eine sorgfältige Untersuchung der Polarisation verschiedener Combinationen mit sehr empfindlichen Hülfsmitteln vorgenommen.

Ein Zersetzungsapparat, welcher die Elektroden und die Lösung enthielt, konnte durch eine Siemens'sche Wippe abwechselnd in den Kreis eines primären Stromes eingefügt und mit einem Spiegelgalvanometer verbunden werden, welches 12000 Windungen eines ganz feinen Kupferdrathes trug, und bei dem die Ablenkung des Spiegels an einer 2285^{mm} entfernten Scala abgelesen wurde. — Der primäre Strom wurde durch eine Daniell'sche Kette erzeugt, deren Pole durch einen Drath verbunden waren. Von zwei Punkten dieses Drathes wurde eine Zweigleitung zu dem Zersetzungsapparat geführt, so dass durch Veränderung dieser Punkte die Intensität des durch denselben geführten Stromtheiles beliebig abgeändert werden konnte. Der Schliessungskreis des primären Stromes enthielt ausserdem eine Widerstandsrolle von dem gleichen, sehr

[1]) Matteucci, Compt. rend. T. II, p. 205. 1836*; Pohl, Pogg. Ann. Bd. XVI, S. 101. 1829*, Bd. XLVI, S. 595. 1839*, Bd. L, S. 497. 1840*; Pfaff, Pogg. Ann. Bd. XLIX, S. 461. 1840* und Andere. — [2]) Matteucci, Compt. rend. T. LVI, p. 760. 1863*. M. Schiff, Mündliche Mittheilung.

deutenden Widerstande wie das Galvanometer, so dass der Widerstand beiden Schliessungskreise des primären und secundären Stromes als angenommen werden konnte. Durch einen Commutator konnte Widerstandsrolle aus dem primären in den secundären, das Galvano- aus dem secundären Kreise in den primären übergeführt werden. Verhältniss α der Ablenkungen des Spiegels des Galvanometers durch secundären und primären Strom ist dann ein Maass für die Polari-on des Zersetzungsapparates.

Es ergab sich:

Dräthe von	Intensität des primären Stromes: etwa die des Muskelstromes	die des Stromes des ganzen Daniell'schen Elementes
	α.	α.
tin in verdünnter Schwefelsäure ($^1/_5$ dem Volumen nach) . . .	1	< 1
elbe in Kochsalzlösung . . .	1	< 1
selbe in rauchender Salpetersäure	$\frac{1}{33}$	$\frac{1}{37}$
ber in concentrirter Lösung von salpetersaurem Silberoxyd . . .	$\frac{1}{1,7} - \frac{1}{1,6}$	$\frac{1}{125} - \frac{1}{138}$
pfer in verdünnter Schwefelsäure ($^1/_5$)	$\frac{1}{1,5}$	—
sselbe in concentrirter Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd . .	Sehr klein.	etwa $\frac{1}{155}$
isen in concentrirter Lösung von käuflichem Zinkvitriol	$\frac{1}{1,7} - \frac{1}{2,6}$	—
äufliches Zink in concentrirter Lösung von käuflichem Zinkvitriol	$\frac{1}{5,5} - \frac{1}{2,3}$	$\frac{1}{79,3}$
Reines Zink in concentrirter Lösung von reinem Zinkvitriol	$\frac{1}{2,9} - \frac{1}{3,4}$	$\frac{1}{78,3}$
Die Lösung auf das Doppelte verdünnt	0,125	—
Amalgamirtes Zink in Lösung von Chlorcalcium	0,244	Bedeutend.
Dasselbe in Brunnenwasser und verdünnter Schwefelsäure	Sehr ungleich.	Sehr ungleich.
Dasselbe in Serum von Pferdeblut	$\frac{1}{2,3} - \frac{1}{3,6}$	Bedeutend.
Dasselbe in Zinkvitriollösung . .	0	0
Dasselbe in Chlorzinklösung . . .	0	0

Die in dieser Tabelle enthaltenen Werthe gelten selbstverständlich nur für die bei denselben benutzte Versuchsmethode. Bedient man sich z. B. einer Wippe, welche die Umschaltung des Zersetzungsapparates aus dem Schliessungskreise der primären Säule in den des den Polarisationsstrom messenden Galvanometers langsamer herstellt, so erhält man ganz andere Zahlenwerthe, da bei den verschiedenen Combinationen die Polarisation sich verschieden schnell herstellt und ungleich schnell abnimmt. Leitet man z. B. einen Strom hinter einander durch eine Zelle, welche Platindräthe in rauchender Salpetersäure, und eine zweite, welche Kupferdräthe in Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd enthält, und schliesst sodann durch eine Poggendorff'sche Wippe oder einen ähnlichen, mit der Hand bewegten Commutator beide Zellen gegen einander mit dem Galvanometer zu einem Schliessungskreise, so überwiegt nun entgegen den oben angegebenen Resultaten bei schwachen primären Strömen die Polarisation der Platindräthe, bei starken die der Kupferdräthe. — Ebenso zeigt sich bei einem gleichen Verfahren die Polarisation von Silberdräthen in Silberlösung bei schwachen Strömen bedeutend grösser, bei starken aber etwas kleiner als die der Kupferdräthe in Kupferlösung. — Bei wachsender Stromintensität erreicht indess auch hier stets die Polarisation ein Maximum, welcher Art sie auch sein mag.

Nach der obigen Tabelle ist allein die Anwendung von Elektroden von amalgamirtem Zink in Lösung von Zinkvitriol oder Chlorzink durchaus von keiner merkbaren Polarisation begleitet. Man kann hierbei käufliches, unreines Zink amalgamiren und Lösung von käuflichem Zinkvitriol anwenden, ohne das Resultat zu ändern. — Die erstere Combination hatte schon Matteucci[1]) empfohlen. Dagegen ist weder die von demselben vorgeschlagene Benutzung von Elektroden von amalgamirtem Zink in Chlorcalciumlösung, noch die von ihm und J. Regnauld[2]) empfohlene von reinem Zink in Zinkvitriollösung vom Maximum der Leitungsfähigkeit frei von den Einflüssen der Polarisation. — Auch die sonst für unpolarisirbar gehaltenen Combinationen von Platinelektroden in rauchender Salpetersäure und von Kupfer in Kupfervitriollösung zeigen noch eine schwache Polarisation.

Noch durch einen anderen Versuch überzeugte sich du Bois-Reymond von der Nichtpolarisirbarkeit des amalgamirten Zinks in Zinkvitriollösung.

Es wurde ein Trog voll Zinkvitriollösung mit zwei Elektroden von amalgamirtem Zink zugleich mit dem Spiegelgalvanometer in den Schliessungskreis einer Grove'schen Kette eingefügt. Wurden nach einander sieben amalgamirte Zinkbleche als Zwischenplatten zwischen die Elektroden in den Kasten eingeschoben, so zeigte sich keine Aenderung des Ausschlages des Spiegels. Es konnte nach diesen Versuchen die Polari-

---

1) Matteucci, Compt. rend. T. XLIII, p. 234 u. 1054. 1856*; Phil. Trans. 1857, Vol. I, p. 131*. — 2) J. Regnauld, Compt. rend. T. XXXVIII, p. 891. 1854*.

ion jeder Platte höchstens $^1/_{5000}$ der elektromotorischen Kraft des ove'schen Elementes betragen. Der Widerstand der Schliessung war rbei so gross, dass die Aenderung des Widerstandes des die Elektro- enthaltenden Kastens durch Einschieben der Zinkplatten zu vernach- ägen war. — Bei Anwendung von Kupfervitriollösung und Kupfer- tten zeigte sich bei diesem Verfahren ebenfalls keine Polarisation, leicht weil die positive und negative Polarisation sich gerade auf- en.

Nach Patry[1]) erweisen sich indess auch amalgamirte Zinkplatten in 525 ung von käuflichem und reinem Zinkvitriol nicht absolut gleich. Ver- det man zwei solcher Platten, so erhält man einen schwachen Strom l an den Platten entwickelt sich Wasserstoff. Auch beim Durchlei- eines Stromes zeigen die Platten eine kleine Polarisation, die sich je h der Stromesrichtung von der durch die Ungleichheit der Platten er- gten elektromotorischen Kraft subtrahirt oder zu ihr addirt. Bei Ver- dung der Platten mit einem Daniell'schen Element im einen oder deren Sinn und Messung der Ausschläge eines in den Stromkeis einge- alteten Galvanometers mit sehr grossem Widerstand, sowie bei Ein- altung des Daniell'schen Elementes, von dem indess nur etwa $^1/_{100}$ Stromes abgezweigt war, ergab sich die elektromotorische Kraft

für die Ungleichheit der Platten $e_u = 0{,}00024\ D$,
" " Polarisation " " $e_p = 0{,}00018\ D$.

Diese Erscheinungen rühren zum grossen Theil von der freien Säure der Lösung her. Wird dieselbe einige Stunden mit kohlensaurem Zink- d digerirt, so wird die elektromotorische Kraft der Ungleichheit nur $= 0{,}00018\ D$ und die Polarisation verschwindet.

Verdünnte Schwefelsäure (specif. Gew. 1,08 bei 27° C.) gab zwi- en amalgamirten Zinkelektroden

$$e_u = 0{,}00052 \text{ und } e_p = 0{,}000312.$$

Worauf die Nichtpolarisirbarkeit des amalgamirten Zinks beruhe, t sich noch nicht mit Bestimmtheit angeben. Es könnte sein, dass stark elektropositive Verhalten desselben bewirkt, dass bei Abschei- g von Wasserstoff auf seiner Oberfläche eine nur geringe Aenderung elektromotorischen Kraft stattfindet; indess sind hierüber noch wei- e Untersuchungen nöthig.

[1]) Patry, Archives de Genève, N. S. T. XXXIII, p. 199. 1868*. Pogg. Ann. CXXXVI, S. 495. 1869*.

Drittes Capitel.

Veränderungen der elektromotorischen Kraft der Metalle durch Einwirkung der sie umgebenden Flüssigkeit.

I. Passivität.

526 **An die in den vorigen Capiteln betrachteten Veränderungen, welche die elektromotorische Kraft und der Widerstand im Schliessungskreise einer Kette durch die elektrolytischen Processe in demselben erfahren,** schliessen wir die Darstellung ähnlicher Veränderungen, welche die Oberfläche der Metalle in elektromotorischer Beziehung durch eine Reihe von Vorgängen, namentlich aber durch Einwirkung der sie umgebenden Flüssigkeiten erleidet.

Wir beginnen mit der Betrachtung der schon §. 510 erwähnten Passivität des Eisens, welche zuerst im Jahre 1790 von Keir beobachtet wurde. Wir begnügen uns hierbei, die wichtigsten von den vielfach abgeänderten Versuchen über den betreffenden Gegenstand mitzutheilen.

Ein Eisendrath kann passiv gemacht werden:

1) Durch Eintauchen in Salpetersäure [1]) oder andere sehr stark oxydirende Lösungen. Taucht man einen Eisendrath in concentrirte Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,48 ein, so wird er nicht von derselben angegriffen, sondern bewahrt seine blanke Oberfläche. Wird er nachher in verdünntere Salpetersäure getaucht, so bleibt er auch in

---

[1]) Keir, Phil. Trans. 1790, p. 359*; Schwgg. Journ. Bd. LIII, S. 151*. Viele Versuche von Keir sind später von Wetzlar (Schwgg. Journ. Bd. XLIX, S. 471. 1827* Bd. L, S. 88. 1827* und Bd. LVI, S. 206. 1829*), welcher dieselben nicht kannte, mit demselben Erfolg wiederholt worden.

sser unverändert, falls sie nicht auf 1 Vol. reiner Säure mehr als 15
l. Wasser enthält [1]). In verdünnterer Salpetersäure vom specif. Ge-
cht 1,35 wird dagegen ein frischer Eisendrath angegriffen. Er ist in
selben activ; zieht man ihn aber nach dem Eintauchen aus der Säure
aus, senkt ihn wieder ein, und wiederholt dies Verfahren mehrere
le, so wird er zuletzt gleichfalls nicht mehr angegriffen, und seine
rfläche wird völlig blank [2]).

Ein solcher passiver Eisendrath verhält sich (§. 510) in Säuren ge-
einen gewöhnlichen activen Eisendrath negativ elektromotorisch,
l ebenso gegen einen Kupferdrath [3]), gegen welchen ein activer Eisen-
th positiv ist. Es würde, demnach in der elektromotorischen Reihe

+ actives Eisen, Kupfer, passives Eisen —

einander folgen.

Stellt man daher in ein Glas ein Gefäss von porösem Thon, füllt
Glas mit verdünnter Schwefelsäure, die Thonzelle mit sehr concen-
rter Salpetersäure, und senkt in die Schwefelsäure einen Kupferdrath,
die Salpetersäure einen in derselben passiv werdenden Eisendrath, so
ht bei der Verbindung beider Dräthe mit einem Galvanometer der
om positiver Elektricität durch die Flüssigkeiten vom Kupfer zum
sen. Nimmt man statt der concentrirten Salpetersäure verdünntere,
bleibt ein frischer Eisendrath in derselben activ. Der Strom geht
nn vom Eisen durch die Flüssigkeiten zum Kupfer. Diese von Beetz [4])
gegebene Methode ist das geeignetste Mittel zur Untersuchung, ob
h ein Drath in verschiedenen Substanzen, die man an die Stelle der
lpetersäure setzt, oder nachdem man ihn in verschiedener Art behan-
lt hat, activ oder passiv verhält.

Auch in rauchender Salpetersäure wird ein Eisendrath passiv,
enso in salpetrichtsaurer Schwefelsäure [5]). Indess wirkt hierbei nach
rschel's Angabe die salpetrichte Säure nicht selbst passivirend, son-
n vermindert im Gegentheil die passivirende Wirkung des mit ihr
mischten Stoffes [6]). Verdünnt man nach Beetz (l. c.) Salpetersäure mit
sser so weit, dass ein Eisendrath noch gerade darin passivirt wird,
l leitet dann durch dieselbe salpetrichte Säure, so wird nun der Draht
derselben activ und verhält sich bei der von Beetz angewandten Ver-
hsmethode positiv gegen Kupfer. Kocht man ferner rothe rauchende
petersäure bis zur Entfärbung und verdünnt sie nach dem Abkühlen
t Wasser, so bleibt darin ein Eisendrath noch passiv, während bei
icher Verdünnung der Drath in der nicht entfärbten Säure activ
rd. — Aus diesem Grunde verliert Salpetersäure, in der öfter Eisen-

[1]) Schönbein, Pogg. Ann. Bd. XXXVII, S. 392. 1837*. — [2]) Schönbein, Pogg.
n. Bd. XXXVIII, S. 444. 1836* — [3]) Martens, Pogg. Ann. Bd. LXI, S. 127. 1844*. —
Beetz, Pogg. Ann. Bd. LXVII, S. 186. 1846*. — [5]) Schönbein, Pogg. Ann.
. XLI, S. 53. 1837*. — [6]) Herschel, Ann. de Chim. et de Phys. T. LIV, p. 87.
33*; Pogg. Ann. Bd. XXXII, S. 213. 1834*.

dräthe passivirt worden sind, nach und nach die Fähigkeit, noch ferner die Passivität zu erzeugen, indem sie sich dabei allmählich durch Abgabe von Sauerstoff mit salpetrichter Säure beladet. — Eben deshalb kann ein Eisendrath durch wiederholtes Eintauchen oder Umrühren auch in mässig verdünnter Salpetersäure passiv werden, da er so stets mit frischen, von salpetrichter Säure freien Stellen der Salpetersäure in Berührung kommt.

Taucht man einen Eisendrath in salpetrichtsaure Schwefelsäure, so bewirkt nur der Ueberzug von concentrirter Schwefelsäure, dass beim nachherigen Eintauchen des Drathes in verdünntere Salpetersäure dieselbe sich in der nächsten Nähe des Drathes concentrirt, und der Drath in der so concentrirten Säure passiv wird. — Es widerlegt sich durch die angeführten Versuche die Ansicht[1]), als wenn die Passivität des Eisens in Salpetersäure auf der Bildung einer Gashülle von salpetrichter Säure beruhe.

Wird Eisen in gewöhnlicher Salpetersäure nicht passiv, so wird es in derselben passiv bei Zusatz von Chromsäure oder Schwefelsäure und Uebermangansäure[2]).

Ausser ohne Salpetersäure kann man nach **Beetz** (l. c.) einen Eisendrath passiv machen, wenn man ihn z. B. in concentrirte Schwefelsäure taucht und Stücke von chlorsaurem oder jodsaurem Kali in dieselbe hineinwirft. Ersetzt man daher in dem oben beschriebenen Versuche die Salpetersäure in der Thonzelle durch concentrirte Schwefelsäure, so geht der Strom vom Eisendrath durch die Flüssigkeiten zum Kupfer. Sobald man aber jene Salze in die Säure geworfen hat, fliesst der Strom in entgegengesetzter Richtung. Das Eisen wird also in allen Flüssigkeiten passiv, in denen es direct oxydirt wird. Dass die Passivität nicht durch einen Ueberzug von salpetersaurem Eisen bedingt sein kann, der in Salpetersäure unlöslich ist, folgt schon aus diesen Versuchen.

Die Unrichtigkeit der Angabe von **Martens**[3]), dass Eisen auch in Essigsäure und absolutem Alkohol passiv werde, ist von **Beetz** (l. c.) dargelegt worden. Das Eisen ist in diesen Flüssigkeiten stets positiv gegen Kupfer.

527 2) **Durch Erhitzen an der Luft oder in Sauerstoffgas** bis zum Anlaufen wird ein Eisendrath gleichfalls passiv. Wird ein solcher Drath in verdünntere Salpetersäure getaucht, so wird er nicht angegriffen, verhält sich also auch in ihr passiv[4]). Durch Erhitzen in sauerstofffreien Gasen, z. B. Wasserstoff, wird ein Eisendrath nur passiv, wenn das Gas Wasserdampf enthält. Beim Erhitzen in reinem Wasserstoff

---

[1]) **Mousson**, Pogg. Ann. Bd. XXXIX, S. 330. 1836*. Vergl. auch Erdm. Journ. f. prakt. Chemie. Bd. XC, S. 266. 1863*. — [2]) **Boutmy** u. **Chateau**, Cosm. T. XIX, p. 117. 1861*. — [3]) **Martens**, Pogg. Ann. Bd. LV, S. 437. 1842*. — [4]) **Schönbein**, Pogg. Ann. Bd. XXXVII, S. 393. 1836*.

ibt ein Eisendrath activ; er wird beim Eintauchen in verdünntere petersäure angegriffen [1]). Ebenso, wenn man ihn in geschmolzenem smuth erhitzt. Es kann also nicht, wie Martens [2]) annahm, die Pasrung hierbei nur durch die Erwärmung des Drathes allein hervorgen sein. — In elektromotorischer Beziehung verhält sich ein durch itzen an der Luft passivirter Eisendrath wie ein durch Einsenken Salpetersäure passiv gemachter.

Schon diese Versuche deuten darauf hin, dass man den Grund der sivität des Eisens in der Bildung einer ganz dünnen, in Salpetersäure slichen, und gegen gewöhnliches Eisen und Kupfer elektronegativen icht suchen könnte, welche sich ganz analog einer Oxyd- (Oxydul-) cht verhält (Faraday [3]).

Wir wollen von diesem Gesichtspunkte aus die verschiedenen fern Beobachtungen über die Passivität des Eisens zu erklären versun, wie dies namentlich auch von Beetz (l. c.) geschehen ist.

3) Ein Eisendrath wird ferner passiv, wenn man ihn als positive ktrode einer Säule in eine sauerstoffhaltige Flüssigkeit taucht, nachdem man in dieselbe die negative Elektrode eingesenkt . Es scheidet sich dann an dem Drath ozonisirter Sauerstoff ab, der passivirt. 528

Dieser Versuch gelingt sowohl in ganz verdünnter Salpetersäure, wie verdünnter Schwefelsäure und Phosphorsäure. — Auf dieser Passivität uht dann die Fähigkeit des Eisens, als positive Elektrode, z. B. in wefelsäurehaltigem Wasser, alkalischen und Salzlösungen, gerade wie edles Metall, Sauerstoff an sich frei werden zu lassen, wenn man dase so in die Flüssigkeit einführt, wie oben angegeben ist. Als positive ktrode in sauerstofffreien Flüssigkeiten, z. B. Wasserstoffsäuren und ucirenden Lösungen, z. B. von unterschweflichtsaurem Natron, wird Eisendrath als positive Elektrode nicht passiv, und es entwickelt sich hm kein Sauerstoff [4]).

Um dies verschiedene Verhalten des Eisens in verschiedenen Lösunbequem zu prüfen, verband Beetz (l. c.) den in den Flüssigkeiten enden Eisendrath zuerst durch eine Wippe als positive Elektrode mit r Säule, sodann durch Umschlagen der Wippe mit einem Kupferh, der sich in einer besonderen, in die Flüssigkeit gestellten porösen nzelle befand. Ein bei dieser Verbindung in den Schliessungskreis efügtes Galvanometer gab zu erkennen, ob der Eisendrath sich geden Kupferdrath positiv oder negativ verhielt, d. h. activ oder paswar.

---

[1]) Beetz, Pogg. Ann. Bd. LXII, S. 234 u. Bd. LXIII, S. 415. 1844*. — [2]) Martens, . de Bruxelles T. XIX, p. 21. 1845* u. Pogg. Ann. Bd. LXIII, S. 412. 1844*. — [3]) araday, Phil. Mag. T. IX, p. 60 u. T. X, p. 175. 1837*. — [4]) Schönbein, . Ann. Bd. XXXVIII, S. 493. 1836*.

529 In nicht allzu verdünnter Salpetersäure wird ein Eisendrath passiv, wenn man ihn in derselben mit einer Kohle, einem Platin- oder Golddrath berührt, oder auch an dem zuerst eingetauchten Ende mit Bleiperoxyd oder Silbersuperoxyd vor dem Eintauchen bedeckt (indem man ihn als positive Elektrode in einer Lösung von essigsaurem Blei- oder salpetersaurem Silberoxyd verwendet); ferner, wenn man nur den Eisendrath durch ein Galvanometer mit einem Gold- oder Platindrath oder einer Kohle verbindet, und beide gleichzeitig in die Säure eintaucht. Der Anfangs heftig angegriffene Eisendrath wird bald passiv [1]). — In diesen Fällen entsteht zwischen dem Eisen und den berührenden elektronegativen Körpern ein Strom vom Eisen zu den letzteren durch die Flüssigkeit, welcher auf dem Eisen Sauerstoff abscheidet und es so passiviren kann. Durch diesen Strom bildet sich zugleich Wasserstoff auf dem elektronegativen Körper. Das Bleisuperoxyd und Silbersuperoxyd wird daher nach und nach aufgelöst.

Da Stahl mehr elektronegative Kohlentheilchen enthält, als Eisen, so wird er aus diesem Grunde leichter passiv, auch wenn die Salpetersäure Untersalpetersäure u. s. f. enthält.

Auch wenn man einen frischen, activen Eisendrath langsam an einem passiven, in nicht zu starker Salpetersäure stehenden Eisendrath in die Salpetersäure hineingleiten lässt, wird der frische Drath, der sonst in der Salpetersäure angegriffen wurde, passiv, indem sich hier der passive Drath wie ein anderes elektronegatives Metall, Platin u. s. f. verhält. Dass hierbei durch den entstehenden Strom, der am activen Drath den ihn passivirenden ozonisirten Sauerstoff abscheidet, nicht gleichzeitig in Folge der Abscheidung einer äquivalenten Menge Wasserstoff am passiven Drath die elektronegative Oxydschicht des letzteren reducirt wird, beruht darauf, dass dieser Wasserstoff bei dem langsamen Einsenken des frischen Drathes in sehr geringer Dichtigkeit auf dem passiven Drath erscheint und so zum grössten Theil durch die umgebende Salpetersäure zu Wasser oxydirt werden kann. Berührt man aber z. B. einen passiven Drath mit einem activen in der Salpetersäure selbst, so wird derselbe gleichfalls activ, da nun der plötzlich in grösseren Mengen abgeschiedene Wasserstoff die passivirende Oxydhülle reducirt

Hat man einen frischen Eisendrath auf die soeben angegebene Weise passivirt, so kann man an ihm einen zweiten frischen Eisendrath in die Säure gleiten lassen u. s. f., und alle Dräthe werden passiv.

Ganz dem entsprechend wird ein Eisendrath in mässig verdünnter Salpetersäure passiv, wenn man ihn erst an dem einen Ende in einer Flamme anlaufen lässt, also daselbst passiv macht, und nun allmählich mit diesem Ende zuerst in die Salpetersäure eintaucht. Man kann auch hierbei den Drath nach dem Glühen des einen Endes zu einer ∩förmi-

---

1) Schönbein, Pogg. Ann. Bd. XXXVII, S. 395. 1836* und Bd. XLIII, S. 16. 1838*.

gen Gabel umbiegen, und ihn so, mit dem geglühten Ende zuerst in die Säure einsenken [1]). Tauchen beide Enden der Gabel in zwei getrennte, mit Salpetersäure gefüllte Gläser, so kann selbstverständlich kein Strom zwischen ihnen durch die Säure entstehen, und das nicht geglühte Ende des Drathes bleibt activ. Sind die Gefässe durch einen engen Heber verbunden, so ist die Dichtigkeit des entstehenden Stromes zu klein, als dass der an dem ungeglühten Ende auftretende Sauerstoff die directe Einwirkung der Säure verhindern und das Ende passiviren könnte.

Verbindet man zwei, Salpetersäure haltende Gefässe *A* und *B* (Fig. 213) mittelst eines Kupferdrathes $k\,k_{\prime}$ und senkt in *A* das angelaufene Ende *p* eines Eisendrathes pp_1, sodann in *B* das nicht angelaufene Ende p_1, so wird dies passiv. Da nämlich das passive Ende *p* sich stärker negativ gegen das Kupfer *k* verhält, als das active Eisen p_1 gegen das Kupfer k_1 positiv ist, so entsteht in dem Schliessungskreise ein Strom von *p* durch Drath pp_1 zu p_1 u. s. f. So dient p_1 als positive Elektrode in der Flüssigkeit *B* und wird passivirt. — Bei Anwendung eines an beiden Enden activen Eisendrathes an Stelle von $kk_{\prime}$ findet dasselbe in noch höherem Grade statt, da dann die Erregung zwischen k_1 und p_1 fortfällt, und *p* gegen *k* noch negativer ist, als im vorigen Falle [2]).

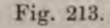


Fig. 213.



Wegen des stark elektronegativen Verhaltens des passiven Eisens vermag ein passiver Eisendrath aus einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd kein Kupfer niederzuschlagen. 530

Mischt man daher gleiche Theile rauchender Salpetersäure und concentrirter Lösung von Kupfervitriol, so bleibt ein hineingesenkter Eisenstab völlig blank [3]).

Wollte man aber durch Eintauchen in die Kupfervitriollösung selbst einen Eisendrath passiv machen, den man z. B. nur an dem einen Ende vergoldet, verplatinirt oder geglüht hat, so gelingt dies nicht, sondern es schlägt sich auf seinem frischen Ende metallisches Kupfer nieder. Die elektrische Differenz zwischen dem veränderten und frischen Ende des Drathes ist zu gering, und die dadurch entstehenden Ströme sind zu schwach, als dass sich Sauerstoff in hinlänglicher Menge auf dem activen Theile des Drathes auszuscheiden vermöchte, um denselben vor dem Niederschlag des Kupfers passiv zu machen. Dagegen werden die Dräthe

[1]) Schönbein, Pogg. Ann. Bd. XXXVII, S. 395. 1836*. — [2]) Schönbein, Pogg. Ann. Bd. XL, S. 193. 1837*. — [3]) Schweigger-Seidel, Schwgg. Journ. Bd. LIII, S. 170. 1828*.

vor dem Niederschlag des Kupfers geschützt, wenn man sie am Ende mit Bleisuperoxyd oder Silbersuperoxyd (auf galvanischem Wege) überzieht. Die elektrische Differenz zwischen den Enden des Drathes ist dann bedeutender, die an den activen Theilen seiner Oberfläche ausgeschiedene Sauerstoffmenge grösser.

Füllt man die zwei Gläser *A* und *B* (Fig. 218) mit Kupfervitriollösung, taucht in *A* ein mit Bleisuperoxyd überzogenes Ende *p* eines Eisendrathes pp_1 und einen zweiten frischen Eisendrath kk_1 ein, und senkt die anderen Enden beider Dräthe in das Glas *B*, so wird das Ende *p* passiv, und es schlägt sich an demselben kein Kupfer nieder. Ueberhaupt kann man hier die analogen Erscheinungen, wie oben beim Einsenken eines am einen Ende passiven und eines activen Drathes in zwei Gläser voll Salpetersäure, erhalten [1]).

531 Beim **Eintauchen eines Eisendrathes** in eine sehr concentrirte **Lösung von salpetersaurem Silberoxyd** wird derselbe gleichfalls passiv oder elektronegativ gegen Silber [2]). Es schlägt sich aus der Auflösung kein Silber auf ihm nieder. Der Drath bleibt auch passiv in Salpetersäure, welche soweit verdünnt ist, dass ein gewöhnlicher Eisendrath darin activ wird. Hat sich nämlich durch die zwischen den nicht homogenen Stellen des Eisens stattfindenden Localströme an einzelnen Stellen desselben Silber niedergeschlagen, so entsteht eine elektromotorische Erregung zwischen Silber und Eisen, wobei letzteres positiv ist. An dem Eisen scheidet sich also in der Silberlösung Sauerstoff und Säure ab. Ist die Lösung concentrirt, so ist es die abgeschiedene Säure gleichfalls, und der Eisendrath wird passiv. Er wird hierdurch elektronegativ, wie man dies mit Hülfe des Galvanometers bei seiner Verbindung mit einem Silberdrath beobachten kann. Es kann sich auf ihm kein Silber mehr aus der Lösung abscheiden. Im Gegentheil, das etwa niedergeschlagene Silber löst sich auf, indem die Stromesrichtung zwischen demselben und dem Eisen sich umgekehrt hat [3]). — Ein so passivirter Eisendrath vermag dann auch aus Kupferlösungen kein Kupfer zu fällen, da er sich auch gegen letzteres negativ verhält. — Beim Erhitzen der Silberlösung hört das Eisen auf, passiv zu sein, und Silber schlägt sich auf demselben nieder [4]).

In einer verdünnteren Lösung von salpetersaurem Silberoxyd wird das Eisen gleichfalls noch passiv, indess bald bilden sich an einzelnen Stellen seiner Oberfläche schwarze Flecke in Folge des daselbst gebildeten Niederschlages von Silber. Das Eisen wird dann allmählich auf der ganzen Oberfläche activ, und das Silber schlägt sich auf derselben nieder.

---

[1]) Schönbein, Pogg. Ann. Bd. XLI, S. 51. 1837*. — [2]) Keir, l. c. — [3]) Bergmann, Dissertat. de diversa Phlogisti quantitate in Metallis T. III, p. 140. — [4]) Keir, l. c.

Verbindet man hierbei den in der Lösung befindlichen Eisendrath mit einer eisernen Condensatorplatte, während die Lösung durch einen feuchten Streifen mit dem Erdboden verbunden ist, so ertheilt der Eisendrath, so lange er passiv ist, dem Condensator eine positive Ladung; sobald er aber activ wird, eine negative[1]).

In noch verdünnteren Lösungen wird ein Eisendrath nicht mehr passiv, da die in Folge der sich bildenden Localströme an ihm abgeschiedene Salpetersäure und Sauerstoff zu wenig concentrirt sind, als dass der Drath durch sie passivirt werden könnte.

Verbindet man indess einen in concentrirter Lösung von salpetersaurem Silberoxyd passivirten Eisendrath mit einem in derselben Lösung stehenden Kupferdrath, gegen welchen er sich negativ verhält, und verdünnt die Lösung, so bewahrt der Drath seine Passivität eine längere Zeit, bis die soeben beschriebenen Vorgänge seine Passivität vernichten und ihn activ und positiv gegen Kupfer machen. Dies Verhalten ist dem des Eisens in verdünnter Salpetersäure völlig analog.

Wird aber umgekehrt ein Eisendrath mit einem Kupferdrath in Wasser oder in einer so verdünnten Lösung verbunden, dass der Eisendrath in derselben activ bleibt, so ändert sich dies Verhalten auch nicht, wenn man so viel concentrirte Silberlösung zu der ersten Lösung hinzufügt, dass ein mit einem Kupferdrath eingesenkter frischer Eisendrath sich nun in ihr passiv verhalten würde[2]).

Auch in einer ganz concentrirten neutralen Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd ist ein Eisendrath passiv und schlägt aus derselben kein Kupfer nieder[3]). 532

Tropft man eine ziemlich concentrirte Lösung dieses Salzes auf einzelne Stellen einer Eisenplatte, so wird in einigen Tropfen sehr schnell Kupfer auf der Oberfläche des Eisens niedergeschlagen; in anderen dauert die Zeit länger, in noch anderen erfolgt gar kein Niederschlag. Liegen nämlich stark elektronegative Theilchen (z. B. Kohlentheilchen) in dem Eisen zerstreut, so werden die zwischen diesen und dem reinen Eisen in den Tropfen stattfindenden Ströme das Eisen passiviren und den Niederschlag des Kupfers verhindern. In anderen Tropfen, wo dies nicht der Fall ist, wird aber das Kupfer niederfallen. — Stahl wird hierbei sehr leicht passiv und fällt kein Kupfer. — Vereint man zwei Tropfen mit einander, in deren einem das Kupfer niedergefallen ist, in deren anderem sich kein Kupfer abgesetzt hat, so fällt sogleich auch aus dem letzteren das Kupfer nieder, da nun der zwischen dem niedergefallenen Kupfer und passiven Eisen entstehende Strom letzteres activ macht[4]). — Bei höheren Temperaturen setzt sich sogleich aus allen Tropfen das Kupfer auf dem Eisen ab.

---

[1]) Fechner, Pogg. Ann. Bd. XLVII, S. 15. 1839*. — [2]) Fechner, l. c. — [3]) Keir, l. c. — [4]) Wetzlar, Schweigg. Journ. Bd. XLIX, S. 477. 1827*.

In einer alkoholischen, selbst sauren Lösung von salpetersauren Kupferoxyd ist ein Eisendrath sogleich passiv; ebenso in einer Lösung von weinsaurem Kupferoxyd-Kali[1]), und bleibt es sogar beim Kochen dieser letzteren Lösung. — Aus einer Lösung von Kupferoxyd-Ammoniak fällt gleichfalls ein Eisendrath kein Kupfer, da hierbei die gebildete Eisenoxydulhülle sich nicht in der Lösung auflösen kann.

Dagegen löst sich in einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd das durch die entstehenden Localströme gebildete Oxyd in der gleichzeitig an dem Eisendrath auftretenden Schwefelsäure auf; der Drath bewahrt seine Passivität nicht und fällt Kupfer aus der Lösung.

Auch in concentrirten Lösungen von salpetersaurem Bleioxyd und Quecksilberoxyd(ul) wird Eisen passiv[2]).

533 Bei verschiedenen Eisensorten tritt die Erscheinung der Passivität, wie wir dies schon bei Gelegenheit der Versuche von Wetzlar (§. 531) erwähnt haben, verschieden leicht auf. Namentlich Stahldrath zeigt dieselbe sehr leicht. — Bemerkenswerth ist, dass einzelne Sorten von Meteoreisen, z. B. die Meteoreisenmassen des Pallas, von Braunau, Bohumilitz, Toluca, Schwetz, Green County, Redriver und dem Cap passiv sind, also Kupfer aus Lösungen von Kupfervitriol nicht fällen; dagegen die Meteoreisen von Lenarto, Chester County, Rasgata, Mexico, Senegal und Bitburg activ sind und das Kupfer fällen. So wie man die passiven Eisenstücke aber unter der Lösung des Kupfervitriols mit einem Stück activen Eisens berührt oder zu der Lösung ein wenig Säure hinzusetzt, werden sie activ[3]).

534 Alle Gründe, welche das Verschwinden der passivirenden Oxydschicht von der Oberfläche des Eisens veranlassen, heben seine Passivität auf. — Es ist dabei die Passivität eines in der Luft geglühten oder durch wiederholtes Eintauchen in Salpetersäure passivirten Eisendrathes beständiger, als die eines auf anderem Wege passivirten Drathes[4]), wohl deshalb, weil durch jene Processe die Oxydschicht dicker erhalten wird.

Wird daher der passive Drath in einem Wasserstoffstrom geglüht, so wird er activ und verliert dabei an Gewicht[5]).

Dass ferner durch Zuleiten von salpetrichter Säure ein in nicht zu concentrirter Salpetersäure passivirter Drath activ werden kann, folgt schon aus den §. 526 mitgetheilten Versuchen.

Feilt oder reibt man die passive Oberfläche mit Glaspapier ab, so wird der Drath gleichfalls activ. Zuweilen genügt hierbei (wenn z. B. der Drath in salpetersaurem Silberoxyd passivirt ist) ein gelindes Ab-

---

1) Wetzlar, Schweigg. Journ. ibid. Bd. L, S. 89. 1827*. — 2) Keir, l. c. — 3) Wöhler, Pogg. Ann. Bd. LXXXV, S. 448. 1852*. — 4) Schönbein, Pogg. Ann. Bd. XXXVIII, S. 445. 1836*. — 5) Boutmy u. Chateau, Cosmos T. XIX, p. 117 1861*.

wischen; in anderen Fällen muss die dickere Oxydhülle sehr sorgfältig entfernt werden, da sonst die zwischen den nicht gereinigten und den gereinigten Stellen der Oberfläche entstehenden Ströme letztere wiederum passiviren.

Auch beim Erwärmen auf etwa 40° hört Eisen auf, passiv zu sein; Stahl verliert seine Passivität erst bei höherer Temperatur[1]).

Wird ein passiver Drath als negative Elektrode in einer Flüssigkeit, z. B. verdünnter Schwefelsäure u. s. f., benutzt, so wird er durch den an ihm auftretenden Wasserstoff von der passivirenden Oxydhülle befreit. — Auf diese Weise wird der Drath auch activ, wenn man ihn in der Flüssigkeit mit einem positiveren Drathe, z. B. von Kupfer, Zinn, Zink, Wismuth, Antimon, Blei[2]) oder activem Eisen, oder ausserhalb derselben mit einem zugleich in die Säure eingetauchten Kupferdrath oder activen Eisendrath berührt. Bei Berührung mit negativeren Metallen bleibt der Drath dagegen passiv.

Dass hierbei wirklich die entstehenden galvanischen Ströme durch ihre elektrolytische Wirkung die Activirung des Drathes bewirken, zeigt folgender Versuch[3]). Umgiebt man einen Eisendrath in der Mitte mit einem Ring von Wachs und taucht ihn ganz in Salpetersäure, in welcher er passiv wird, so wird er bei Berührung einer Stelle seiner Oberfläche mit einem positiveren Drath ganz und gar activ, da nun die Ströme zwischen letzterem und dem passiven Drath zu allen Theilen seiner Oberfläche fliessen. Hebt man den passiven Drath aber aus der Salpetersäure, und berührt nur sein eines Ende mit dem positiven Drath, so wird nur dieses Ende bis zum Wachsring passiv, da durch diesen die, die Ströme zwischen den beiden Dräthen leitende Flüssigkeitsschicht unterbrochen ist.

Senkt man einen passiven Stahl- oder Eisendrath in eine Lösung von schwefelsaurem oder salpetersaurem Kupferoxyd (letztere Lösung muss etwas sauer und verdünnt sein), aus welcher sich an der Oberfläche des Drathes kein Kupfer abscheidet, so bedeckt sich der Drath bei Berührung mit Kupferdrath oder einem gewöhnlichen activen Eisendrath in der Lösung sogleich mit Kupfer[4]), ebenso wenn man den activen und passiven Drath an die beiden Enden des Drathes eines Galvanometers befestigt, und sie so in die Lösung eintaucht, da der passive Drath hierdurch activ wird. Im Moment des Eintauchens zeigt dann noch die Ablenkung der Nadel des Galvanometers die Negativität des passiven Drathes an[5]).

Aus dem eben entwickelten Grunde wird auch ein, an dem einen Ende passivirter Eisendrath activ, wenn man ihn mit dem anderen activen Ende zuerst, und dann auch mit dem passiven Ende in verdünnte Salpetersäure eintaucht.

Auch starkes Schütteln eines passiven Eisendrathes in mässig ver-

---

1) St. Edmé, Compt. rend. T. LII, p. 920. 1861*. — 2) Herschel, Pogg. Ann. Bd. XXXII, S. 212. 1834*. — 3) Herschel, l. c. — 4) Wetzlar, Schweigg. Journ. Bd. L, S. 134. 1827*. — 5) Idem, ibid. Bd. LVI, S. 212. 1829*.

dünnter Salpetersäure macht ihn activ, indem dabei die oberen activen Theile des Drathes mit der Säure in Berührung kommen, und die zwischen diesen und den passiven Theilen entstehenden Ströme den Drath activiren.

Dieses Benetzen der oberen Theile des Drathes kann zuweilen bewirken, dass beim Herausheben eines in Salpetersäure passivirten Drathes seine Passivität verschwindet, wie Schönbein beobachtet hat. — Aus demselben Grunde geht auch nach Fischer's[1]) Beobachtung die Fällung eines Metalles an einem Eisendrath, der in die Lösung eines Salzes zum Theil eingesenkt ist, hauptsächlich an der Oberfläche der Lösung vor sich. Wenn der Drath in der Lösung passiv ist, und diese durch Capillarität sich an dem Drath in die Höhe zieht, so entstehen jetzt Ströme durch die Lösung von dem vorher nicht benetzten activen, oberen Ende des Drathes zu dem unteren passiven, deren Intensität an der Berührungsstelle beider Theile des Drathes, d. h. an der Oberfläche der Flüssigkeit am grössten ist. Dort findet also auch hauptsächlich die Metallreduction statt[2]). Die Luft hat hierbei wohl keinen Einfluss.

535 Auf dem Activwerden eines passiven Eisendrathes beruht auch folgender Versuch[3]). Verbindet man die Pole eines einfachen Kupfer-Zinkelementes mit einem Eisendrath als positive, einem Platindrath als negative Elektrode, welche sich beide in verdünnter Schwefelsäure befinden, so lagert sich bald Wasserstoff auf dem Platin ab und polarisirt dasselbe positiv, und das Eisen wird durch den an demselben abgeschiedenen Sauerstoff passiv und negativ. Durch die vereinte Wirkung beider Erscheinungen wird bald die Intensität des Stromes auf Null reducirt und die Wasserzersetzung aufgehoben.

Wenn man aber jetzt den Eisendrath in der Flüssigkeit mit einem Drath von positiverem Metall, z. B. einem Kupferdrath oder auch mit der durch ihre Wasserstoffhülle positiv gewordenen Platinelektrode berührt (wobei der Polarisationsstrom zwischen beiden Dräthen zugleich den Wasserstoff am Platin zum Theil entfernt), oder wenn man die Kette momentan öffnet, oder auch nur den Eisendrath schüttelt, so wird derselbe activ, und die Wasserzersetzung beginnt von Neuem für einige Zeit.

536 Bei dem Activiren eines in Salpetersäure befindlichen Eisendrathes durch momentanes Berühren mit einem positiven (Kupfer-)Drath treten oft merkwürdige Erscheinungen ein. Es entwickelt sich an der berührten Stelle Gas, und diese Gasentwickelung breitet sich über den ganzen Drath aus. Sie hört wieder vollständig auf; der Drath sinkt in Passivität zurück, sie beginnt von Neuem, und so wiederholen sich diese „Pulsationen" in immer kürzeren Zeiten, bis die Gasentwickelung andauert und

---

1) Fischer, Pogg. Ann. Bd. VI, S. 52. 1826*. — 2) Beetz, l. c. — 3) Schönbein, Pogg. Ann. Bd. LVII, S. 63. 1842*.

der Drath activ bleibt. — In anderen Fällen können auch die Pulsationen langsamer werden und der Drath kann in den passiven Zustand zurückkehren. — Je verdünnter oder wärmer die Salpetersäure ist, desto schneller folgen die Pulsationen auf einander, und desto leichter und schneller hört die Passivität auf[1]).

Dies Pulsiren rührt davon her, dass, wenn die Stellen des Drathes, welche der Berührungsstelle mit dem activirenden Drath zunächst liegen, activ geworden sind, sogleich ein Strom von diesen Stellen zu den passiven Stellen durch die Säure eintritt, welcher an den passiven Theilen Wasserstoff abscheidet und sie activ macht, zugleich aber auch an den activen Theilen Sauerstoff entwickelt, welcher letztere umgekehrt in den passiven Zustand zurückführt.

So finden abwechselnde Activirungen und Passivirungen der einzelnen Stellen des Drathes statt. Je nach der Grösse der beim Berühren mit dem Kupferdrath activ gemachten Stelle des Eisendrathes werden hierbei die passivirenden oder activirenden Ströme das Uebergewicht behalten.

Berührt man eine Anzahl einzelner für sich pulsirender, activ werdender Eisendräthe in einem Gefässe voll Salpetersäure mit einander, so finden die Pulsationen der einzelnen Dräthe jetzt gleichzeitig statt, da, wenn irgend eine Stelle eines Drathes ihren Zustand ändert, auch alle anderen Stellen der übrigen Dräthe gleichzeitig gegen jene Stelle elektromotorisch wirksam werden und mit ihr, wie oben die verschiedenen Stellen eines einzelnen Drathes, ihren Zustand austauschen.

537 In einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, welche ein Drittel ihres Volumens an Salpetersäure enthält, bildet sich gleichfalls zuerst auf einem eingesenkten Eisendrath ein Niederschlag von Silber. Der Drath wird durch die entstehenden Ströme passiv, das gefällte Silber löst sich unter stürmischer Entwickelung von Stickoxyd und salpetrichter Säure in der sauren Lösung, und das Eisen bleibt blank zurück. Zuweilen wird hierbei, wenn die Quantität der zur Silberlösung zugesetzten Salpetersäure richtig getroffen wird, die passivirende Oxydhülle wieder gelöst, das Eisen wird wieder activ, dann fällt von Neuem Silber auf seiner Oberfläche; das Eisen wird passiv u. s. f.[2]). So hat Fechner[3]) ein 4- bis 6maliges Umspringen des Eisens aus dem activen in den passiven Zustand und gleichzeitig abwechselnde Fällung und Auflösung des Silbers auf demselben beobachtet. — Verbindet man den Eisendrath, so wie einen gleichzeitig in die Lösung gesenkten Silberstab mit einem Galvanometer, so giebt dasselbe wiederholte Wechsel der Stromesrichtung an. Diese Wechsel entsprechen völlig den durch den Absatz des Silbers zu beobachtenden, abwechselnden Activirungen und Passivirungen des Eisens.

---

[1]) Herschel, l. c. Schönbein, Pogg. Ann. Bd. XXXVIII, S. 447. 1836*. — [2]) Keir u. Wetzlar, l. c. — [3]) Fechner, Galvanismus S. 417. 1829*.

538 Eine etwas complicirtere Erscheinung, welche auf dem abwechselnden Passiv- und Activsein des Eisens in Lösung von salpetersaurem Silberoxyd beruht, ist auch folgende:

Verbindet man eine Eisen- und Kupferplatte[1]), welche sich in concentrirter Lösung von salpetersaurem Silberoxyd befinden, durch ein Galvanometer, so ist gleich von vorn herein das Eisen negativ und passiv. Am Kupfer scheidet sich Säure und Sauerstoff aus. Diese lösen das Kupfer auf und geben ihm eine reine Oberfläche, an welcher, da das Kupfer in salpetersaurem Silberoxyd positiv gegen das Silber ist, sich Silber metallisch in Form eines pelzartigen Ueberzuges ausscheidet. — Am passiven Eisen würde sich durch den Strom zwischen demselben und dem Kupfer Silber ausscheiden. Da aber zwischen letzterem und dem passiven Eisen Localströme entstehen, die an dem Silber Säure und Sauerstoff aus der Lösung ausscheiden, wird das Silber sogleich wieder gelöst. Zugleich bildet sich auch auf dem Eisen, wenn sich die Lösung an einzelnen Stellen verdünnt hat, Wasserstoff, der die passive Hülle theilweise fortschafft. Dadurch nimmt die Passivität des Eisens und die elektrische Differenz zwischen demselben und dem Kupfer ab. Mit der Zeit entstehen dann auch einzelne Silberpünktchen an den Rändern der Eisenplatte. Die Stromintensität würde sich hierdurch vermindern. — Es breitet sich aber auch der Silberniederschlag auf der Kupferplatte allmählich gegen die Eisenplatte aus. Der Widerstand in der Schliessung nimmt ab. — Je nachdem nun der eine oder andere der beiden Vorgänge abwechselnd das Uebergewicht hat, kann zu wiederholten Malen die Stromintensität ab- und zunehmen.

Hat sich endlich mehr Silber auf dem Eisen abgeschieden, und ist dadurch der Silbergehalt der Lösung an demselben zum Theil erschöpft, so scheidet sich durch die Localströme so viel Wasserstoff am Eisen aus, dass es activ und gegen die Kupferplatte positiv wird. Der Strom kehrt sich dann um.

Dasselbe geschieht, wenn die Kupfer- und Eisenplatte näher an einander stehen, und der an der ersteren sich ablagernde Silberniederschlag sich bis zur Eisenplatte ausbreitet. Hat er diese erreicht, so nimmt plötzlich wegen der dadurch erzeugten Nebenschliessung die Intensität des Stromes im Galvanometer ab. Zugleich aber wird wiederum in Folge der Localströme zwischen dem Silber und dem passiven Eisen letzteres activ. Der jetzt auftretende entgegengesetzte Strom zeigt am Galvanometer Anfangs eine bedeutende Intensität, welche sich indess bald vermindert. — Bei verschiedenen Eisensorten vergeht bis zu dem Erscheinen des Umkehrungsphänomens verschiedene Zeit.

Ganz analog, wie zwischen Eisen und Kupfer in Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, tritt aus den gleichen Gründen eine Umkehrung

---

1) Fechner, Pogg. Ann. Bd. XLVII, S. 7. 1839*.

des Stromes zwischen Eisen und Wismuth, Antimon, Kupfer oder Silber in Salpetersäure von einer bestimmten Concentration ein.

539 Das abwechselnde Passiv- und Activwerden des Eisens bemerkt man auch, wenn ein Eisendrath als positive Elektrode in einem Schliessungskreise einer Säule von schwacher elektromotorischer Kraft einem Eisen- oder Zinkdrath in verdünnter Schwefelsäure (1/6) gegenübersteht. Derselbe wird zuerst passiv und dadurch stark elektronegativ. Hierdurch wird der Strom der primären Säule stark geschwächt; die gebildete passivirende Oxydhülle löst sich, das Eisen wird wieder activ u. s. f. Ein in den Stromkreis eingeschaltetes Galvanometer zeigt deshalb sehr bedeutende Schwankungen der Stromintensität an[1]).

Nach allen diesen Versuchen kann wohl kaum ein Zweifel sein, dass die Passivirung des Eisens auf der Bildung einer stark elektronegativen und in Salpetersäure unlöslichen Oxydhülle beruhe. Alle Umstände, welche eine solche erzeugen können, machen das active Eisen passiv, alle Umstände, welche dieselbe zerstören, machen das passive Eisen activ[2]).

540 Bei einigen anderen Metallen und Legirungen zeigt sich gleichfalls eine Passivität. So z. B. wird aus leicht erklärlichen Gründen eine Legirung von 99 Thln. Dratheisen und 1 Thl. Platin von gewöhnlicher Salpetersäure, selbst bei ziemlich hoher Temperatur nicht angegriffen[3]). — Von anderen Metallen können noch passiv sein: Nickel und Kobalt, Zinn, Wismuth, Aluminium und auch Kupfer. — Dass vorzugsweise einzelne Metalle, und unter diesen vor allen Eisen die Passivität zeigen, sich also unter gewissen Verhältnissen stark elektronegativ verhalten können, liegt in der bedeutenden Negativität der auf der Oberfläche derselben gebildeten Oxydhülle, welche beim Eisen in der Spannungsreihe (in den gebräuchlichen Säuren) jenseits des Kupfers und Silbers steht. Zink z. B. könnte selbst bei der Bildung von Zinkoxyd auf seiner Oberfläche dies Verhalten nicht zeigen, da oxydirtes Zink immer noch positiv gegen jene Metalle ist[4]).

Die Passivität von Nickel und Kobalt bei ihrem Eintauchen in rauchende Salpetersäure dauert nur kurze Zeit an[5]). Werden sie indess über einer Weingeistlampe oder im Kohlenfeuer bis zum Anlaufen erhitzt, so werden sie entschiedener passiv; indess verhalten sie sich dabei etwas weniger negativ als Eisen. Man kann von ihnen aus in Salpetersäure die Passivität auf Eisendräthe übertragen, wie durch andere passive Eisendräthe.

Die passiven und activen Metalle, Eisen, Nickel und Kobalt, ordnen

---

1) Joule, Phil. Mag. T. XXIV, p. 108. 1844*. — 2) Ausser den schon citirten Abhandlungen über die Passivität siehe: Schönbein, Pogg. Ann. Bd. XLVI, S. 331. 1839*; Bd. LIX, S. 421. 1843*. Das Verhalten des Eisens zum Sauerstoff, Basel 1837. Gmelin, Handbuch der Chemie. 5. Auflage. Bd. I, S. 327. 1852*. Ohm-Leykauf, Pogg. Ann. Bd. LXIII, S. 397. 1844*. Beetz, Pogg. Ann. Bd. LXVII, S. 365. 1846*. — 3) Schönbein, Pogg. Ann. Bd. XLIII, S. 17. 1838*. — 4) Beetz, l. c. — 5) Nickles, Compt. rend. T. XXXVII, p. 284. 1853*; Pogg. Ann. Bd. XC, S. 351. 1852*.

sich nach ihrer elektromotorischen Erregung in verschiedenen Flüssigkeiten nach Nickles (l. c.) wie folgt:

	Activ.	Passiv.
In rauchender Salpetersäure .	+ Fe Co Ni —	+ Co Ni Fe —
„ Salpetersäurehydrat von 1,34 specif. Gewicht	Fe Co Ni	Co Ni Fe
„ Schwefelsäurehydrat . . .	Co Fe Ni	Ni Co Fe
„ Schwefelsäurehydrat „ „ mit 9 Volum Wasser	Fe Ni Co	Fe Co Ni
„ Kalilauge	Fe Ni Co	Fe Ni Co

541 Auch Zinn wird von Salpetersäure vom specif. Gewichte 1,5 nicht angegriffen, seine Oberfläche bleibt ganz blank. Hebt man aber ein in Salpetersäure passivirtes Stück Stanniol an die Luft, selbst wenn sie ganz trocken ist, so wird es sogleich activ. Dies Activwerden geht von einem Punkt aus und verbreitet sich schnell über die ganze Oberfläche des Zinns. — Beachtenswerth ist, dass die Oberfläche des passiven Zinns ganz blank bleibt, da sich doch Spuren von Zinnoxyd, welche die Passivität bewirken könnten, sehr leicht erkennen liessen. — Auch durch Berühren mit Platin kann man Zinn in sehr concentrirter Salpetersäure passiv machen, indess geht es sehr leicht in den activen Zustand zurück.

Wismuth wird gleichfalls durch Berühren mit Platin in starker Salpetersäure passiv, so dass es nachher in Salpetersäure vom specif. Gewichte 1,4 nicht angegriffen wird[1]). Sehr bald wird es aber unter Erscheinung des Pulsirens wieder activ. — Auch rauchende Salpetersäure greift Wismuth nicht an. Bringt man es aber nachher in Salpetersäure vom specif. Gewichte 1,4, so wird es activ, wohl weil in dieser verdünnteren Säure dann die aus der rauchenden Säure mit hinüber genommene salpetrichte Säure die schützende Haut wie beim Eisen (§. 526) vernichtet. — Stets ist indess das passive Wismuth positiv gegen Kupfer und macht deshalb auch einen passiven Eisendrath bei der Berührung activ. — Auch findet man stets, dass selbst in concentrirter Salpetersäure von dem passiven Wismuth schwerere Streifen von Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd niedersinken, während sich die Säure allmählich durch Bildung von Untersalpetersäure grün färbt. — Als positive Elektrode wird Wismuth in Salpetersäure auch passiv, jedoch nur, wenn der Strom nicht zu stark ist. Auch entwickelt sich an einer positiven Elektrode von Wismuth durchaus nicht Sauerstoff, wie an einer solchen von Eisen, sondern das Wismuth wird oxydirt. — Durch Bleisuperoxyd lässt sich die Passivität des Wismuths nicht hervorrufen[2]).

Kupfer bleibt ebenfalls bei Berührung mit Platin in Salpetersäure

[1]) Andrews, Bibl. univers Nouv. Sér. T. XI, 1837*. — [2]) Schönbein. Pogg. Ann. Bd. XLIII, S. 1. 1838*.

blank, ebenso als positive Elektrode in einer Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure; bei stärkerer Stromintensität auch in Schwefelsäure allein. Bei sehr starken Strömen löst sich indess das Kupfer zu Kupferoxydul[1], welches sich unter siedeähnlichen Bewegungen abscheidet. — Bei Anwendung von verdünnter Schwefelsäure hört der Strom fast ganz auf, und es entwickelt sich jetzt ein wenig Sauerstoff an der Platte. Dann verhält sich eine solche Kupferplatte dem Platin gegenüber negativ[2].

542 Aluminium kann gleichfalls in Salpetersäure und als positive Elektrode in sauerstoffhaltigen Lösungen vorübergehend passiv und dadurch stark elektronegativ werden. Diese Polarisation ist durch die Bildung eines Ueberzuges von Suboxyd bedingt (§. 343).

Deshalb ist ein Aluminiumdrath in Salpetersäure negativ[3]) gegen einen solchen in verdünnter Schwefelsäure. Die elektromotorische Kraft dieser Combination ist 0,63 von der des Bunsen'schen Elementes *B*, während die der Combination Eisen, Schwefelsäure, Salpetersäure, Eisen = 0,56 *B* ist.

In Alkalien ist Aluminium für sich stets activ. Eine Combination Aluminium, Kali, Salpetersäure, Aluminium giebt einen recht constanten Strom. Die elektromotorische Kraft ist grösser als die eines Bunsen'schen Elementes.

Da Zink in Alkalien schwach negativ gegen Aluminium in denselben ist, in verdünnter Schwefelsäure aber stark positiv, so ist die elektromotorische Kraft von:

$$E\,(\mathrm{Al} \mid \mathrm{HNO_6} \mid \mathrm{KOHO} \mid \mathrm{Al}) > E\,(\mathrm{Al} \mid \mathrm{HNO_6} \mid \mathrm{KOHO} \mid \mathrm{Zk})$$

dagegen

$$E\,(\mathrm{Al} \mid \mathrm{HNO_6} \mid \mathrm{HSO_4} \mid \mathrm{Al}) < E\,(\mathrm{Al} \mid \mathrm{HNO_6} \mid \mathrm{HSO_4} \mid \mathrm{Zk}).$$

Die letztgenannte Combination liefert eine recht constante Kette von der elektromotorischen Kraft 0,7 bis 0,85 von der des Bunsen'schen Elementes.

Stellt man einen Aluminiumdrath als positive Elektrode einer Säule von mehreren Bunsen'schen Elementen einem Platindrath als negative Elektrode in verdünnter Schwefelsäure gegenüber, und verbindet dann beide Dräthe nach ihrer Loslösung von der primären Kette, so ist die elektromotorische Erregung zwischen Platin und Aluminium viel kleiner, als vor dem Durchleiten des Stromes; ja es kann selbst für kurze Zeit Aluminium sich elektronegativ gegen Platin verhalten; indess kehrt sich bald die Stromesrichtung wieder um, und die Polarisirung des Aluminiums verschwindet.

---

1) Grove, Phil. Mag. [3] Bd. XV, S. 292. 1839*; Pogg. Ann. Bd. XLIX, S. 600. 1840*; Bd. LXIII, S. 424. 1844*; Archives de l'El. T. IV, p. 167. — 2) Buff, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CII, S. 265. 1857*. Vergl. auch Heldt, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XC, S. 264. 1863*. — 3) Buff, ibid.

II. Ströme beim ungleichzeitigen Eintauchen zweier Elektroden von gleichem Metall.

543 Aehnliche Veränderungen der Oberfläche, wie das Eisen und einige andere Metalle bei ihrer Passivirung, scheinen fast alle Metalle zu erleiden, wenn sie in verschiedene Flüssigkeiten eingetaucht werden; nur lassen sie sich viel weniger noch, als die bei jener Passivirung eintretenden Processe, durch directe chemische Untersuchung der Oberfläche der Metalle verfolgen.

Wir haben solche Veränderungen schon bei den Untersuchungen von Hankel über das elektromotorische Verhalten der Metalle gegen Wasser nach kürzerem oder längerem Eintauchen angegeben (vergl. §. 22).

Diese Veränderungen bedingen dann auch ein abweichendes elektromotorisches Verhalten der veränderten Oberfläche.

Senkt man daher zu einem Drath, welcher schon längere Zeit in einer Lösung sich befindet und mit dem einen Ende des Drathes eines Galvanometers verbunden ist, einen zweiten frischen Drath von gleichem Stoff, der mit dem anderen Ende des Galvanometerdrathes verbunden ist, so zeigt fast immer der entstehende Ausschlag der Nadel, dass die Oberfläche des zuerst eingetauchten Drathes von der des frischen elektromotorisch verschieden ist.

Ueber diesen Gegenstand sind sehr viele Versuche angestellt worden. Es mag genügen, die folgenden zu erwähnen:

Nach Yelin [1]) ist das Verhalten folgendes:

Das zuerst eingetauchte Metall ist in:

	Schwefelsäure.	Salpetersäure.	Salzsäure.	Phosphorsäure.	Essigsäure.	Weinsäure.	Kali.	Natron.	Ammoniak.	Salmiak.	Alaun.	Kochsalz.
Platin . .	+	—	+	+	+	+	+	+	+	+	—?	+
Gold . . .	+	—	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Silber . .	+	—	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Nickel . .	+	—	+	+	+	+	—?	+	—	—	+	?
Eisen . .	+	—	+	+	+	+	—	+	—	+	+	+
Kupfer. .	—	—	—	—	—	+	—	+	+	+	+	—
Antimon.	+	—	—	+	+	+	+	+	+	+	—	+
Zink . . .	—	—	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Messing .	—	—	+	—	+	+	+	+	+	+	—	—
Wismuth	—	—	+	+	+	+	+	—	+	—	—	—
Zinn . . .	—	—	+	+	+	+	+	+	—	+	+	+
Blei . . .	+	—	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

1) Yelin, Gilb. Ann. Bd. LXXIII, S. 365. 1823*.

h anderen Beobachtern verhält sich der zuerst eingetauchte
:gen den später eingetauchten:

ınten Säuren, Alkalien, ıngen	Sn Zk Fe Cu — (?)	Davy[1]).
:rirtem Kali	Zk Sn —	
elkalium	Sn Pb Fe Cu — Ag Pd +	
nter Schwefelsäure	Zk Sn Pb Fe +	Marianini[2]).
ıiak	Sn + Cu —	
nter Salpetersäure . .	Sn —	[3]).
re mit etwas Salpeter-	Au Pt — (letzteres stärker)	
:rirter Schwefelsäure	Zk Pb —	Wetzlar[4]).
mit $^1/_{60}$ Schwefel- ınd $^1/_{60}$ Salpetersäure	Zk +	Oersted[5]).
nten Säuren	Bi Cu +	Henrici[6]).
:rirter Salpetersäure nmoniak	Messing, Cu —	Becquerel[7]).
rsäure	Cu —	Walker[8]).
Chlorwasserstoffsäure	Eisen +	Sturgeon[9]).
elkalium, Kupfer- und triol, Kupfer- und ılorid, salpetersaurem ilberoxydul, Ammo- odkalium, verdünnter elsäure	Platin +	Henrici[10]).
elkalium	Blei —	„ [11]).

h Fechner[12]) verhält sich bei fast allen Metallen das zuerst
kte Stück positiv in verdünnten Säuren, alkalischen Lösungen
ı Schwefelkalium (entgegen der Angabe von Davy). Die Diffe-

y, Phil. Trans. 1826, T. III, p. 393*. — [2]) Marianini, Saggio 1825, Ann.
:t de Phys. T. XXXIII, p. 113. 1826* T. XLV, p. 43 u. 121. 1830* und
Journ. Bd. XLIX, S. 43. 1827*. — [3]) Vgl. auch Faraday, Exp. Res. Ser.
19, Anm. 1839*. — [4]) Wetzlar, Schweigg. Journ. Bd. LVIII, S. 302. 1830*. —
d, Schweigg. Journ. Bd. XXXIII, S. 163. 1821*. — [6]) Henrici, Pogg. Ann.
:, S. 569. 1850*. — [7]) Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. T. XXIII,
23*. — [8]) Walker, Pogg. Ann. Bd. IV, S. 325. 1825*. — [9]) Sturgeon,
Vol. XX, p. 99*. — [10]) Henrici, Pogg. Ann. Bd. LV, S. 258. 1842*. —
he Versuche sind auch von Petrina angestellt worden. Fortschritte der Phy-
S. 420*. — [12]) Fechner, Lehrbuch S. 466. 1829*; Pogg. Ann. Bd. XLVII,
gde. 1839*.



denen er passiv wird.

Während im ersteren Falle die Veränderung des in di getauchten Drathes sich längere Zeit hindurch steigert, e letzteren sehr bald ein Maximum, so dass bei Verbindung z und längere Zeit in der Lösung befindlicher Eisenplatten vanometer kaum ein Strom angezeigt wird.

In Kochsalzlösung ist das erst eingetauchte Metall Platin, Silber, Zinn, Blei; positiv bei Kupfer, Eisen, positiv, dann negativ bei Zink.

Nach Munk[1]) wird eine Zinkplatte in Lösungen von Kali negativ gegen eine später eingetauchte. Kupfer verhä nur schwächer.

Nach Schröder[2]) ist beim Platin der zuerst in rein getauchte Drath negativ, und diese Negativität nimmt Maximum zu; ebenso beim Gold und Silber. Beim Kup verhält sich gleichfalls der zuerst eingetauchte Drath nega gativität erreicht schon nach kurzem Eintauchen ein Maxi

In Schwefelsäure vom specif. Gewicht 1,843 ist bei fa len der zuerst eingesenkte Drath im ersten Moment des E zweiten Drathes negativ; dann aber gleich positiv gegen l

Platinirtes Platin wird nach Gaugain[3]) beim Ver dünnter Schwefelsäure allmählich negativer, nicht platinirt tiver gegen frisch eingesenktes; in Kalilauge werden beide negativer.

544 Bei einer Vergleichung der hier mitgetheilten Result manche Verschiedenheiten in den Angaben auffinden, die si die Unreinheit der benutzten Metalle u. s. f. erklären lasse

$Cu, CuSO_4, NO_5$ (1/20), Au		$Cu, CuSO_4, NaS_2O_3$ (1/5), Au		$Cu, CuSO_4, SO_3$ (1/10), Au	
t	*E*	*t*	*E*	*t*	*E*
10sec	42	6sec	4	6sec	44
1min	48	1min	27	1min	49
8m	53	5m	32		
20m	58				

$Cu, CuSO_4, NO_5$ (1/5), Pt		$Cu, CuSO_4, NaS_2O_3$ (1/5), Pt		$Cu, CuSO_4\ SO_3$ (1/10), Pt	
t	*E*	*t*	*E*	*t*	*E*
6s	63	6s	11	1s	59
1m	65	1m	21	6s	53
3m	67	5m	22	1m	57
20m	69				

$Cu, CuSO_4, SO_3$ (1/10), Pt (die Schwefelsäure mit Wasserstoff gesättigt).

t	*E*
1s	—31
5s	—12
20s	— 1
1m	+ 4
2m	+ 9

Die Veränderungen sind also beim Platin im Allgemeinen schwächer als beim Gold [1]).

545 Die Beobachtung des elektromotorischen Verhaltens eines, längere Zeit der Einwirkung einer Flüssigkeit ausgesetzten Stückes Metall gegen ein frisches Stück lässt noch keine vollständige Einsicht in die Veränderungen zu, welche die Oberfläche des ersteren in elektromotorischer Beziehung erfahren hat. Hierzu bedarf es noch der Bestimmung der elektrischen Ladung des Metalles bei Berührung mit der betreffenden Flüssigkeit [2]). — Zeigt z. B. ein Metall *A* in einer Flüssigkeit bei Verbindung mit einem Condensator und Ableitung der Flüssigkeit positive Elektricität, und verhält es sich gegen ein später eingesenktes Stück *B* desselben Metalles positiv, so geht ein Strom positiver Elektricität von *A* zu *B* durch die Flüssigkeit. Die positive Ladung von *A* nimmt dann also mit der Zeit ab. — Verhielte sich dagegen *A* gegen *B* negativ, so zeigte dies an, dass ein Strom positiver Elektricität durch die Flüssigkeit von

[1]) Raoult, Ann. de Chim. et de Phys. [4] T. II, p. 350. 1864*. — [2]) Fechner, Pogg. Ann. Bd. XLVII, S. 15. 1839*.

B zu A fliesst, also die positive Ladung des Metalles A sich mit der Zeit vergrössert. — Ertheilt das Metall A dem Condensator negative Elektricität, so kann man gleichfalls auf eine Zu- oder Abnahme dieser Negativität schliessen, wenn sich das Metall A gegen das später eingetauchte Stück positiv oder negativ verhält.

Auf diese Weise fand Fechner:

		Ladung in der Flüssigkeit.	Der zuerst eingetauchte Drath	Also:
Eisen . .	Verdünnte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd.	−	+	Zunahme der negativen Ladung.
„	Concentrirte Lösung	+	−	Zunahme der positiven Ladung.
Kupfer .	„ „	+	+	Abnahme der positiven Ladung.
Platin . .	„ „	+	+	Abnahme der positiven Ladung.
„	Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure	+	−	Zunahme der positiven Ladung.

Aehnlich ist die Ladung von Kupfer, Wismuth, Platin in Schwefelkaliumlösung negativ, und dieselbe nimmt mit der Zeit ab.

Um die Ladung der Metalle hierbei ohne Condensator zu finden, senkt Fechner auch zwei Dräthe desselben Metalles (z. B. Kupfer) resp. in Wasser und in die Lösung (z. B. von salpetersaurem Silberoxyd), und verbindet die Lösungen durch einen Heber mit capillaren Oeffnungen. — Beim Verbinden der Dräthe durch ein Galvanometer giebt die beobachtete Richtung des Stromes das Verhalten der Dräthe an. Es ist in unserem Beispiel der Drath in der Silberlösung elektronegativ; am Elektroskop würde er also, wie oben in der Tabelle angegeben, positive Elektricität anzeigen. — Indess beobachtet man bei diesem Verfahren stets die Differenz der elektromotorischen Erregungen der Dräthe durch die Lösung und das Wasser, von denen die letztere nicht zu vernachlässigen ist. Man erhält so nicht unbedingt reine Resultate.

Man kann diese Bestimmung nach Fechner auch auf eine andere Weise ausführen, wie folgendes Beispiel zeigen wird. — Man senkt zuerst gleichzeitig z. B. einen (Platin-)drath A, dessen Veränderungen man untersuchen will, und einen (Eisen-)drath B in die Lösung (von salpetersaurem Silberoxyd). Der durch das, beide Dräthe verbindende Galvanometer von A zu B fliessende Strom zeige an, dass A sich elektronegativ gegen B verhält.

Man senkt nun den Drath A zuerst in die Lösung und nachher B. Der Strom sei schwächer geworden. Es verhält sich daher der (Platin-)drath A gegen den (Eisen-)drath B weniger elektronegativ als vorher, wie dies auch unmittelbar aus dem ungleichzeitigen Eintauchen zweier Platindräthe folgen würde. — Weiss man, dass der (Eisen-) drath B sich in der Lösung mit positiver Elektricität ladet, so muss die Ladung des (Platin-)drathes A mit positiver Elektricität grösser sein als die Ladung von B, damit bei der Verbindung der Dräthe der Strom durch das Galvanometer von A zu B fliessen könne.

Mit der Zeit muss also diese positive Ladung des (Platin-)drathes A abnehmen, wie dies auch die obigen Versuche ergeben. In derselben Art werden sich andere Veränderungen der Stromintensität zwischen beliebigen, zuerst gleichzeitig, dann ungleichzeitig eingetauchten Dräthen erklären lassen.

Direct ergeben sich diese Beziehungen auch aus den §. 21 angeführten Versuchen Hankel's. Da fast bei allen Metallen, mit Ausnahme des Eisens, beim Eintauchen derselben in Wasser die anfängliche schwach positive Ladung des Wassers in die negative übergeht, also die Dräthe umgekehrt ihre anfängliche schwach negative Ladung mit einer starken positiven vertauschen, so verhalten sich die zuerst eingetauchten Dräthe meist elektronegativ gegen die zuletzt eingetauchten; es muss zwischen einem frisch eingetauchten und länger in Wasser befindlichen Drath, welche beide mit dem Galvanometer verbunden sind, ein Strom entstehen, der durch das Galvanometer vom zuerst eingetauchten Drath zum zuletzt eingetauchten fliesst. Beim Eisen würde das Umgekehrte eintreten.

546 Die Veränderungen, welche die Metalle in elektromotorischer Beziehung bei längerem Verweilen in Flüssigkeiten erleiden, können durch verschiedene Ursachen bedingt sein, die freilich in einzelnen Fällen nicht genau verfolgt werden können.

Einmal kann durch die Flüssigkeiten die Oberfläche der Metalle in der Weise verändert werden, wie dies bei der Passivirung des Eisens der Fall ist, wo sich wahrscheinlich eine dünne, stark elektronegative Oxyd-(oxydul-)schicht auf dem Eisen bildet. Dann kann auch das etwa auf der Oberfläche angehäufte Oxyd allmählich von der Flüssigkeit gelöst werden, wodurch das elektromotorische Verhalten des reinen Metalles hervortritt. Dies kann z. B. einer der Gründe sein, weshalb eine in verdünnte Säuren und Alkalien gesenkte Zinkplatte sich gegen eine später eingetauchte positiv verhält. — Ebenso kann der Strom, welcher beim ungleichzeitigen Einsenken zweier Blei- und Eisendräthe in Lösung von fünffach Schwefelkalium entsteht, durch Bildung von Schwefelblei und Schwefeleisen bedingt sein.

Ferner können sich auf der Oberfläche des Metalls und in seinen Poren die Bestandtheile der erregenden Flüssigkeit, z. B. in verdünnter

Säure oder Kalilauge concentrirtere Säure oder concentrirtere Kalilösung mit der Zeit condensiren und eine Verschiedenheit gegen ein frisch eingesenktes Metall hervorrufen. Diese Condensation könnte bewirken, dass nach Gaugain [1]) von zwei in Säure und Alkalilösung getauchten und nachher abgewaschenen Platindräthen beim Einsenken in Wasser der in die alkalische Lösung getauchte Drath sich positiv, der in die Säure getauchte sich negativ verhält.

Ferner kann das zuerst eingesenkte Metall ein in der Flüssigkeit aufgelöstes Gas auf seiner Oberfläche condensiren und so gegen das später eingetauchte, noch nicht mit dieser Gasschicht bedeckte elektromotorisch wirksam sein [2]). — Senkt man z. B. zwei Platindräthe nach einander in verdünnte Schwefelsäure, so ist, wie schon oben angegeben, der erst eingesenkte Drath elektronegativ gegen den später eingetauchten; wird aber vor dem Einsenken der Dräthe ein Körnchen Zink in die Säure geworfen, durch welches das Wasser zersetzt wird und sich mit Wasserstoff beladet, so ist der zuerst eingesenkte Drath stark elektropositiv gegen den anderen.

In anderen Fällen kann wohl auch durch das Metall das Wasser der Lösung zersetzt werden, und sich neben der Bildung von Metalloxyd eine dünne Wasserstoffschicht auf der Oberfläche des Metalles ablagern, welche dieselbe mehr elektropositiv erscheinen lässt, als vorher. Dies könnte z. B. beim Zink und Eisen und, wie Henrici [3]) gezeigt hat, selbst noch beim Kupfer in gewissen Fällen eintreten. Legt man Kupferspäne in ein mit verdünnter Säure gefülltes, unten durch eine poröse Wand geschlossenes Glasrohr, welches in einem gleichfalls mit verdünnter Säure gefüllten Glase steht, und senkt in das Glasrohr und das Glas Platindräthe, so jedoch, dass der Platindrath im Glasrohr die Kupferspäne nicht unmittelbar berührt, so erweist sich der letztere Drath positiv gegen den anderen, was wohl von einer ganz schwachen Wasserstoffablagerung auf jenem in Folge der Zersetzung des Wassers durch das Kupfer herrühren könnte. Käufliches Kupfer zeigt diese Erscheinung noch intensiver, als reines, auf galvanoplastischem Wege gewonnenes; vermuthlich weil auf der Oberfläche des ersteren durch die Unreinigkeiten mehr Localströme erzeugt werden, als auf der des letzteren.

Aehnliche Resultate erhielt Henrici [4]), als er zwei durch einen Leinenstreifen verbundene Gläser mit einer mässig concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron füllte, welche die Metalle wenig angreift, in das eine Glas ein Körnchen Eisenvitriol oder ein wenig Zinnchlorür brachte und nun in beide Gläser zwei gleiche, mit einem Galvanometer zu verbindende Dräthe einsenkte. In beiden Fällen entwickelte sich durch die Einwirkung des entstehenden Niederschlages auf das Wasser ein wenig

---

[1]) Gaugain, Compt. rend. T. LXIX, p. 1302. 1869* (mit Verwechselung der Bezeichnungen positiv und negativ (?) vgl. §. 37). — [2]) Henrici, Pogg. Ann. Bd. LVIII, S. 384. 1843*. — [3]) Henrici, Pogg. Ann. Bd. LXXIX, S. 570. 1850*. Bd. CXXII, S. 636. 1864*. — [4]) Henrici, Pogg. Ann. Bd. CXVII, S. 175. 1862*.

Wasserstoff, und die in das betreffende Glas eingesenkten Dräthe erwiesen sich als elektropositiv. — Taucht man den einen von zwei Dräthen von Zink, Zinn, Aluminium, Eisen, Antimon, Wismuth, Neusilber, Messing, Kupfer in verdünnte Schellacklösung, und dann beide in verdünnte Schwefelsäure, so ist der nicht mit Schellack überzogene stets elektropositiv in Folge seiner stärkeren Einwirkung auf das Wasser und der Ausscheidung von Wasserstoff auf seiner Oberfläche. — Füllt man in ähnlicher Weise zwei durch einen Leinenstreifen verbundene Gläser mit Lösungen von doppelt schwefelsaurem und doppelt chromsaurem Kali und senkt zwei gleiche, mit dem Galvanometer verbundene Dräthe der genannten Metalle hinein, so fliesst der Strom zwischen ihnen von dem in der ersten Lösung befindlichen Drath durch die Lösungen zu dem andern, wiederum in Folge einer durch die Schwefelsäure beförderten Wasserzersetzung durch das Metall. Bei Anwendung von Platin-, Gold- und Silberdräthen zeigt sich die entgegengesetzte Stromesrichtung, ebenso in allen Fällen, wenn die Lösung von doppelt schwefelsaurem Kali durch eine Lösung von einfach chromsaurem Kali ersetzt wird, oder, mit alleiniger Ausnahme des Zinks und Silbers, wenn die Lösung von doppelt chromsaurem Kali durch eine Lösung von Chromsäure ersetzt wird. Das Zink soll daher nach Henrici allein eine Wasserzersetzung mit der Chromsäure bewirken.

Auch das elektropositive Verhalten des zuerst in Schwefelkaliumlösung eingesenkten Platindrathes kann nach Henrici denselben Grund haben, indem aus derselben sich stets ein wenig Schwefel abscheidet, und dabei wohl auch eine Wasserzersetzung eintritt[1]).

Endlich können auch die Gasschichten, welche auf der Oberfläche der Metalle beständig condensirt sind und ihr elektromotorisches Verhalten bedingen, durch die Flüssigkeiten allmählich aufgelöst werden. — Dies wird namentlich bei den schwer oxydirbaren Metallen, z. B. Platin, der Fall sein. — Man kann diese elektromotorische Wirkung der, an der Luft vom Platin absorbirten Gase direct zeigen. Reinigt man z. B. zwei Platinplatten sorgfältigst durch Abwaschen mit Salpetersäure und destillirtem Wasser und trocknet die eine in der Luft, die andere im Vacuo neben concentrirter Schwefelsäure, so verhält sich die letztere Platte in verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure stets positiv, in concentrirter Salpetersäure dagegen negativ gegen die andere[2]). Ebenso verhält sich ein Platindrath in sorgfältigst ausgekochtem Wasser positiv gegen einen Platindrath in gewöhnlichem Wasser[3]).

Analog diesen Versuchen fand auch Fechner[4]), dass eine mit Salpetersäure abgeriebene und dann mit Löschpapier getrocknete Platinplatte bei gleichzeitigem Einsenken mit einer an der Luft gelegenen in Kochsalzlösung sich gegen letztere negativ verhält. — Hier sind wohl auf der

---

[1]) Henrici, Pogg. Ann. Bd. LV, S. 262. 1842*. — [2]) De la Rive, Archives de l'Electr. T. I, p. 214. 1841*; Pogg. Ann. Bd. LIV, S. 395*. — [3]) Henrici, Pogg. Ann. Bd. CXXVII, S. 652. 1866*. — [4]) Fechner, Pogg. Ann. Bd. XLVII, S. 26. 1839*.

ersteren Platte Spuren von Salpetersäure festgehalten worden. — braucht bei diesen Versuchen nicht unbedingt anzunehmen, dass an der Luft liegende Oberfläche des Platins sich mit einer Oxydschicht überziehe, welche das elektromotorische Verhalten derselben bed... Die Condensation des Sauerstoffes an der Luft genügt völlig zur E... rung desselben.

547 Senkt man gleichzeitig zwei gleichartige, mit den Enden des Ga... nometerdrathes verbundene Dräthe in eine Flüssigkeit, zieht sodann einen einen Augenblick aus derselben heraus und senkt ihn noch ein, so erhält man einen Strom, welcher anzeigt, dass das elektromo... sche Verhalten der Dräthe ein verschiedenes geworden ist.

So verhält sich das an die Luft gebrachte Metall:

Platin	Frisch bereitete (also wohl salpetrichte Säure haltende) Lösungen von salpetersaurem Eisenoxyd, Kupferoxyd oder Bleioxyd	—	Becquerel[1])
Kupfer, Messing	Schwefelsäure ($^1/_{200}$), Kochsalzlösung ($^1/_{10}$), schwache Salpetersäure	—	Marianini[2])
Zink	Schwefelsäure ($^1/_{200}$)	—	„
„	Kochsalzlösung	—	Fechner[3])
Platin	Schwefelkaliumlösung	—	Faraday[4])
Blei, Eisen	„ „	+	Henrici[5])
Platin, Kupfer, Gold, Silber, Zinn	Destillirtes Wasser	+	Schröder[6])
Eisen	„ „	—	„

Ebenso ist, wenn man Platin und Eisen in Schwefelkalium einander gegenüberstellt, kaum ein Strom zwischen beiden wahr... men. Beim Herausziehen des einen Metalles und Wiedereinsenke... hält sich dasselbe aber negativ.

Becquerel beobachtete diese Erscheinungen nicht in Was... sondern nur in Sauerstoff oder Luft; Fechner dagegen auch in ... stoff und Kohlensäure.

Auch bei diesen Versuchen ist es theils die Verminderung de... risation durch die Bewegung des herausgehobenen Drathes, thei...

[1]) Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. T. XXV, p. 413. 1825*. — ...rianini, Saggio; Ann. de Chim. et de Phys. T. XLV, p. 42. 1830*. — [3]) F... Galvanismus S. 469. 1829*. — [4]) Faraday, Exp. Res. Ser. XVI, 1827*. — ...rici, Pogg. Ann. Bd. LV, S. 460. 1842*. — [6]) Schröder, ibid. Bd. LIV, S. ... u. folgde*.

dadurch bewirkte Entfernung anderer auf seiner Oberfläche abgelagerter Gasschichten, theils, bei Gegenwart von Sauerstoff, auch eine Oxydation der, in der umgebenden Flüssigkeit enthaltenen Stoffe oder eine Auflösung von Sauerstoff in jener Flüssigkeit, beim Abwaschen auch eine directe Entfernung der auf seiner Oberfläche condensirten Bestandtheile der Flüssigkeit, welche das elektromotorische Verhalten des aus der Flüssigkeit herausgehobenen und wieder eingesenkten Metalles dem in derselben verweilenden gegenüber ändern.

Auch diese Erscheinungen sind durch die von Hankel beobachtete Aenderung der elektromotorischen Erregung der Metalle mit Wasser bei wiederholtem Eintauchen und Trocknen an der Luft auf ihre einzelnen Bedingungen zurückgeführt. Da hierbei die Dräthe meist dem Wasser eine stärkere und negative Ladung ertheilen, sich selbst also stärker positiv laden, als vorher, so werden sie sich gegen einen in der Flüssigkeit verbliebenen Drath meist elektronegativ verhalten; es fliesst von ihnen durch das Galvanometer zu dem in der Flüssigkeit verbliebenen Drath ein Strom positiver Elektricität.

548 Einen eigenen Einfluss übt auch die Erhitzung des einen von zwei in einer Flüssigkeit befindlichen Leitern nach dem Herausheben und vor dem Wiedereinsenken aus.

Glüht man von zwei in Wasser befindlichen Kohlencylindern den einen nach dem Herausheben in einem Platinrohr aus und senkt ihn nach dem Erkalten wieder ein, so erscheint er nunmehr gegen den anderen elektropositiv (nach Becquerel[1]) negativ, in Folge der Verwechselung der Bezeichnungen vergl. §. 37). — Ein Platinstab, der in ähnlicher Weise auf 100° erhitzt wird, zeigt sich positiv, bei längerem Erhitzen negativ, beim Dunkelrothglühen positiv, beim Weissglühen negativ gegen den unveränderten Stab. Beim Herausziehen von Platinstäben aus verdünnter Schwefelsäure, Abwaschen, Erhitzen und Wiedereinsenken ergeben sich nach Gaugain[2]) ähnliche Resultate. Beim blossen Abwaschen und Wiedereinsenken ist seine elektromotorische Kraft gegen den in der Säure verbliebenen etwa gleich $+\frac{1}{8}D$, (viel grösser als ohne das Abwaschen), beim Erwärmen auf 100° etwa $+\frac{1}{3,5}D$, beim Rothglühen etwa $-\frac{1}{9}D$.

Becquerel glaubt diese Erscheinungen dadurch erklären zu können, dass die Metalle u. s. f. das Wasser zersetzen und dabei Wasserstoff condensiren können, wobei sie positiv werden; diese Zersetzung wird durch die Temperaturerhöhung bis zu einem gewissen Grade befördert und sie

---

[1]) Becquerel, Compt. rend. T. LXX, p. 961. 1870*. — [2]) Gaugain, Compt. rend. T. LXX, p. 515. 1870*.

werden dadurch noch positiver. So würde auch ein trocken erscheinender Drath beim Erhitzen im luftleeren Raum und im Focus der Sonnenstrahlen durch Zersetzung der hygroscopischen Feuchtigkeit positiv. Bei langem und sehr starkem Erhitzen würden die Dräthe den condensirten Wasserstoff entlassen, sich beim Abkühlen mit dem Sauerstoff der Luft beladen und dadurch negativ werden.

III. Umkehrungen der Stromesrichtung.

549 In einzelnen Fällen können die Veränderungen des elektromotorischen Verhaltens der Metalle bei längerem Verweilen in einer Flüssigkeit bewirken, dass der bei der Verbindung zweier in einer Lösung befindlicher Metalle durch ein Galvanometer zu beobachtende Strom allmählich an Intensität bis zu Null abnimmt und dann sogar seine Richtung umkehrt.

Am besten lassen sich die Gründe dieser Umkehrung bei dem Eisen verfolgen, welches sich unter gewissen Bedingungen abwechselnd activ und passiv, positiv und negativ gegen Kupfer und Silber verhalten kann. — Wir haben schon einige Beispiele dieser Art in dem Capitel über die Passivität gegeben, namentlich auch die Wechsel der Stromesrichtung angeführt, welche bei dem, unter sogenannten Pulsationen stattfindenden Activwerden eines mit einem positiven Drath in Salpetersäure berührten Eisendrathes, oder eines solchen, in saurer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd befindlichen Eisendrathes stattfinden, und auch die Umkehrung des Stromes erwähnt, welche bei Verbindung eines Eisen- und Kupferdrathes in Lösung von salpetersaurem Silberoxyd durch ein Galvanometer eintritt (§. 536 u. f.). Ganz analog kann sich beim Einsenken eines Kobalt- und Antimonstabes[1]) in Salpetersäure der Strom zwischen beiden Metallen umkehren, indem das Kobalt erst positiv und activ, dann negativ gegen Antimon und passiv wird. Diese Wechsel der Stromesrichtung hat zuerst Avogadro (l. c.) beobachtet.

550 Auch in einigen anderen Fällen kann man die Vorgänge bei der Umkehrung des Stromes verfolgen. Senkt man gleichzeitig in concentrirte Lösung von Schwefelkalium einen Eisen- und Kupferdrath, welche mit dem Galvanometer verbunden sind, so ist das Kupfer positiv gegen Eisen, während es in ganz verdünnten Lösungen negativ gegen Eisen ist. — In einer mässig verdünnten Lösung ist dagegen erst das Kupfer negativ gegen Eisen; die Intensität des Stromes nimmt allmählich bis zu Null ab, und nachher kehrt sich seine Richtung um; das Kupfer ist positiv gegen Eisen, wie es in der concentrirten Lösung von Anfang an ist. Diese Umkehrung hängt durchaus nicht von den elektrolytischen Actio-

[1]) Avogadro, Ann. de Chim. et de Phys. T. XXII, p. 361. 1823*.

n des Stromes ab, der zwischen beiden Metallen in der Lösung stattdet; denn wenn man die Dräthe einige Zeit unverbunden in derselben ›hen lässt, so erweist sich ebenfalls das Kupfer bei der Schliessung poiv gegen das Eisen. — Es sind also die chemischen Einwirkungen der üssigkeit auf die in ihr befindlichen Metalle, welche sie mit Oberflä-enschichten bedecken, die für die betreffende Lösung gerade in umge-hrter Ordnung in der Spannungsreihe auf einander folgen, wie die rei-›n Metalle. — In concentrirten Lösungen geht die Bildung dieser Ober-ichenschichten gleich beim ersten Eintauchen vor sich, so dass sogleich ie Umkehrung des elektromotorischen Verhaltens eintritt; bei ganz ver-ünnten Lösungen ist die chemische Einwirkung derselben auf die Me-dlle zu schwach, als dass sich die Oberflächenschichten bilden könnten. - Ist einmal die Umkehrung des elektromotorischen Verhaltens in der chwefelkaliumlösung erfolgt, so kann man dann die Platten aus der-lben herausnehmen und schnell in saures Wasser oder Salzlösung nken. Die Richtung des Stromes zwischen ihnen bleibt noch einige ›it ungeändert, bis sich die Oberflächenschicht gelöst hat, und dann eder das Eisen positiv gegen das Kupfer ist. — Hält man die in Schwe-kaliumlösung mit den Oberflächenschichten bedeckten Platten an die ıft, so werden die Schichten dadurch oxydirt und zerstört; das Kupfer rhält sich wiederum beim neuen Einsenken in die Lösung zuerst ne-tiv.

In dem vorliegenden Beispiel ist es hauptsächlich das elektromoto-che Verhalten des Kupfers, welches durch die Einwirkung der Lösung :ändert wird. Denn taucht man zu einer, längere Zeit in der Schwe-kaliumlösung von mittlerer Concentration befindlichen Kupferplatte e frische Eisenplatte, so ist die erstere sogleich positiv, taucht man :r die Eisenplatte zuerst in die Lösung, so ist beim Hinzuthun einer ›chen Kupferplatte Anfangs die letztere negativ, und erst später kehrt h die Stromesrichtung um. — Hier scheint also die Bildung von Schwe-kupfer das Umkehrungsphänomen hervorzurufen[1]).

Ganz dasselbe Verhalten zeigen nach Fechner (l. c.) folgende Me-le, bei denen das zuerst genannte beim ersten Eintauchen in die Lö-ıg das positivere ist.

In Schwefelkaliumlösung von mittlerer Concentration:

+	—
Blei, Zinn, Antimon und Silber	oder Kupfer
Silber	Kupfer
Blei	Zinn
Eisen	Antimon oder Wismuth (schwach)
Wismuth	Kupfer

[1]) Fechner, Schweigg. Journ. Bd. LIII, S. 61 u. 129. 1828*. Vergl. auch Han-l, Abhandl. der K. sächs. Gesellsch. Bd. XI, S. 671. 1865*.

Bei den ersten vier Combinationen kann man die Concentration der Schwefelkaliumlösung in ziemlich weiten Grenzen verändern, innerhalb deren das Umkehrungsphänomen eintritt; bei der Combination Wismuth-Kupfer liegen die Verdünnungen nahe an einander, bei denen sich das Wismuth resp. dauernd positiv oder dauernd negativ gegen Kupfer verhält.

In ganz gleicher Weise [1]) ist in einer verdünnten Lösung von Einfach-Schwefelkalium Eisen gegen Platin erst negativ, dann hört der Strom auf, und nachher wird das Eisen positiv. Am Anfang ist also das elektromotorische Verhalten des Eisens dem Platin gegenüber gerade entgegengesetzt wie in verdünnten Säuren. Dies rührt in diesem Falle von einer Bildung einer Schicht von Schwefeleisen her, welche man nach dem Herausziehen des Eisens aus der Lösung und Abtrocknen desselben durch chemische Mittel nachweisen kann [2]). Reibt man unter der Lösung eine mit einer Platinplatte durch ein Galvanometer verbundene Eisenplatte mit einer Glaskante, so kehrt sich sogleich die Stromesrichtung um, da nun der Ueberzug von Schwefeleisen entfernt wird. — Es scheint also, wenn in der Lösung von Schwefelkalium ein Strom vom Platin zu dem mit Schwefeleisen bedeckten Eisen fliesst, dabei die Hülle von Schwefeleisen auf letzterem reducirt zu werden. Die jetzt hervortretende reine metallische Oberfläche des Eisens verhält sich dann gegen das Platin positiv.

551 In einem anderen Fall kann man gleichfalls zeigen, in welcher Art sich die Umkehrung der Stromesrichtung bildet. In verdünnter oder concentrirter Salzsäure, in verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure ist Wismuth zuerst positiv gegen Kupfer, dann wird der Strom zwischen beiden bald Null und kehrt sich um [3]).

Bei beiden Metallen ergiebt sich durch ungleichzeitiges Eintauchen zweier mit den Enden des Galvanometerdrathes verbundener Stücke desselben Metalles, dass sie beim längeren Verweilen in den betreffenden Flüssigkeiten mehr gegen die elektropositive Seite der Spannungsreihe hinaufrücken (vielleicht durch eine Abscheidung von Wasserstoff auf ihrer Oberfläche, vergl. §. 546). Das Kupfer wird aber hierbei viel bedeutender positiv verändert, als das Wismuth, so dass es in der Spannungsreihe über letzteres hinaufrückt. Bleiben also beide Metalle längere Zeit in den Flüssigkeiten, so kehrt sich bei ihrer Verbindung die Stromesrichtung zwischen ihnen um.

552 In ganz gleicher Weise kehrt sich nach Munk [4]) bei gewissen Concentrationen in schwach alkalischen Lösungen von kohlensaurem Kali oder Natron der Strom zwischen Zink und Kupfer um, da das Zink bei längerem Verweilen in der Flüssigkeit viel stärker elektronegativ wird,

---

[1]) Faraday, Exp. Res. Ser. XVI, §. 1909. 1839*. — [2]) Ohm, Pogg. Ann. Bd. LXIII, S. 389. 1844*. — [3]) Henrici, Pogg. Ann. Bd. LXXIX, S. 570. 1850*. — [4]) Munk, Pogg. Ann. Bd. XLVIII, S. 418. 1839*.

ı das Kupfer (§. 543). — Hat sich die Umkehrung des Stromes herge-
ıllt, so kann man die Zinkplatte schütteln, ohne dass die Stromesrich-
ng aufgehoben wird, im Gegentheil, die Stromintensität nimmt noch
. Es ist dies ein Beweis, dass die Aenderung der Stromesrichtung
cht durch eine Polarisation der Zinkplatte mittelst Gasablagerungen
rvorgerufen ist. Ist eine Zinkplatte auf diese Weise negativ gegen
ıpfer geworden, so kann man sie abtrocknen und mehrere Tage an der
ıft liegen lassen, ohne dass sie ihre Negativität verliert. Sie fällt dann
diesem negativen Zustande viel schwieriger Kupfer aus seinen Lösun-
n, als eine frische Platte.

Neben diesen Beobachtungen citiren wir noch folgende, indem wir 553
eder das elektromotorische Verhalten beim ersten Einsenken angeben:

	+	—	
In Meerwasser	Gold	Platin . . .	Marianini [1]).
Schwefelsäure ($^1/_{100}$) . . .	Platin, Gold, Silber	Graphit . .	„
Ammoniak	Zinn	Kupfer . . .	„
	Eisen	Kupfer . . .	„
	Eisen	Platin . . .	„
Concentr. Natronlauge . .	Silber . . .	Kupfer . . .	Walker [2]).
	Platin . . .	Kupfer . . .	„
	Platin . . .	Silber . . .	„
Chlorwasserstoffsäure . .	Blei	Zinn	Faraday [3]).
Lösung von salpetersaurem Silberoxyd	Silber, Gold	Platin . . .	Fechner [4]).

rner nach Fechner:

	+	—	
In concentrirter Salpetersäure:			
	Blei od. Eisen	Wismuth	
	Blei	Zinn [5])	
	Gold	Silber	
	Platin . . .	Silber.	
In Schwefelsäure:	Antimon . .	Wismuth	(sehr stark verdünnte Säure)
	Blei	Zinn	(Umkehrung schon in rauchender Schwefelsäure)
	Zinn	Zink.	

---

1) Marianini, Saggio; Ann. de Chim. et de Phys. T. XLV, p. 117*; Schweigg. ırn. Bd. XLIX, S. 37. 1827*. — 2) Walker, Pogg. Ann. Bd. IV, S. 449. 1825*. — Faraday, Exp. Res. Ser. XVII, §. 2034. 1839*. — 4) Fechner, Schweigg. Journ. . LIII, S. 61 und 129. 1828*; Pogg. Ann. Bd. XLII, S. 508. 1837*; Bd. XLVII, 7 und flgde. 1839*. — 5) Auch Avogrado, l. c. — Vergl. auch van Beek, b. Ann. Bd. LXXIII, S. 440. 1823*. u. A.

Bei den ersten vier Combinationen kann man
Schwefelkaliumlösung in ziemlich weiten Gren
deren das Umkehrungsphänomen eintritt; be
Kupfer liegen die Verdünnungen nahe an e
muth resp. dauernd positiv oder dauern

In ganz gleicher Weise [1]) ist in
fach-Schwefelkalium Eisen gegen Pl
auf, und nachher wird das Eisen
tromotorische Verhalten des Ei
gengesetzt wie in verdünnten
Bildung einer Schicht von S
ausziehen des Eisens au
chemische Mittel nachw
mit einer Platinplatt
mit einer Glaskant
nun der Uebe
wenn in der I
mit Schwef
eisen auf
metallis

.ehrung
concentrir
säure).

(die Umkehr
sich nur i
enger Gre
Concentra
beobacht

Blei	Zinn oder Eisen
Antimon	Wismuth oder Kupfer
Blei	Zinn [1]).

In diesen, von Fechner beobachteten Fällen bew
positiv ... verdünnten Lösungen ihr oben angeführtes norm
... und kehren dasselbe in concentrirten Lösungen
... Eintauchen um.

331

... säure muss sehr verdünnt sein, damit die Metalle
... normale Stellung dauernd bewahren; es ist die zur
... des Umkehrungsphänomens nöthige Verdünnung i
... enger Grenzen eingeschlossen.

Auch die Schwefelsäure muss sehr verdünnt sein, damit si
... Antimon positiv gegen Wismuth verhält.

In den meisten der oben angeführten Beispiele kann man, ...
...ungsphänomen eingetreten ist, die Lösungen bedeutend
..., ohne die primäre Stromesrichtung wieder herzustellen. Di
... Oberflächenschichten werden dadurch also nicht zerst...

Wenn der eine von zwei in concentrirte Salpetersäure g...
... herausgezogen, erhitzt und wieder eingesenkt, so ers...
... einander positiv, negativ und wieder positiv, während in ...
...säure, Schwefelsäure, Salzlösungen u. s. f. der Drath sich in
... verhält, nach Becquerel [1] in Folge der an der Luft erfol...
... von Sauerstoff.

Ein anderes Beispiel der Umkehrung des Stromes ist noch
... Gewöhnliches Mangansuperoxyd ist in Salpetersäure negat...
... Lässt man das Superoxyd aber erst einige Tage in W...

n, so ist es nach de la Rive[1]) beim Einsenken in Salpetersäure gegen ne zugleich eingetauchte Platinplatte positiv. Bald indess löst sich die ı Wasser gebildete Oberflächenschicht auf, es vermindert sich der einal entstandene Strom bis auf Null und kehrt dann seine Richtung um, dass das Superoxyd wieder negativ ist.

Aehnliche Umkehrungen treten auch oft in Ketten mit zwei Flüssigeiten und einem oder zwei Metallen ein. So ist in folgenden Combinaonen die Richtung des Stromes durch die Flüssigkeiten die des darüber ezeichneten Pfeiles, nach einiger Zeit aber die entgegengesetzte[2]):

$\longrightarrow$

Zinn, Kali, Wasser, Zinn,
Eisen, Kali, Wasser, Eisen,
Kupfer, Schwefelkalium, Wasser, Kupfer,
Zinn, concentrirte Schwefelsäure, Wasser, Zinn,
Zinn, kohlensaures Kali, Wasser, Zinn,
Zink, kohlensaures Kali, Wasser, Zink.

Aehnliche Umkehrungen hat auch Poggendorff bei seinen §. 63 tgetheilten Combinationen eines Metalles mit zwei Flüssigkeiten beobhtet.

Zuweilen kehrt sich die Richtung des Stromes öfter als einmal um, 554 e wir dies schon beim passiven Eisen angegeben haben.

Blei[3]) verhält sich z. B. gegen Wismuth in rauchender Salpeterıre erst positiv, dann negativ, dann bleibend positiv.

Analog verhält sich Zink gegen Blei in rauchender Schwefelsäure, d ein Amalgam aus 1 Thl. Zink, 1 Thl. Zinn, 1 Thl. Quecksilber gegen ık[4]) in verdünnter Salzsäure.

In Lösung von salpetersaurem Silberoxyd $(\frac{1}{13})$ zeigt Zinn gegen ei dasselbe Verhalten. — Zink und Zinn in der Lösung desselben Sal- $(\frac{1}{8} - \frac{1}{12})$ können selbst wiederholte Umkehrungen zeigen. Erst ist s Zink positiv gegen Zinn, dann negativ, dann wieder positiv und noch ımal negativ. Entweder vermindert sich jetzt allmählich die Intensität s Stromes, oder die Richtung desselben schlägt noch einmal um, dass n Zink wieder positiv ist.

In verdünnteren Lösungen bestehen die einzelnen Zustände längere it, als in concentrirteren[5]).

Auch in gelber und verdünnter Lösung von Schwefelkalium wechselt ischen Kupfer und Silber öfters die Richtung des Stromes. Zuerst ist ıpfer positiv, das Silber bleibt blank. Dann hört aber der Strom auf,

[1]) De la Rive, Ann. de Chim. et de Phys. T. LXI, p. 40. 1836*. — [2]) Pfaff, hlen's Journ. Bd. V, S. 95. 1808*. — [3]) Oersted, Ann. de Chim. et de Phys. XXII, p. 362. 1823*. — [4]) Fechner, Schweigg. Journ. Bd. LIII, S. 136. 1828*. — Idem, Pogg. Ann. Bd. XLVII, S. 4. 1839*.

das Silber wird positiv und bedeckt sich mit Schwefelsilber, bald wird Kupfer wieder positiv u. s. f.

Ebenso verhalten sich auch zwei Silber- oder Kupferplatten, welche gleichzeitig in die Lösung eingetaucht sind, von denen stets die eine sich mehr oder weniger stark elektromotorisch gegen die andere verhält[1]. — Jedesmal wird bei dem Wechsel des Stromes die positive Platte mit Schwefelmetall bedeckt. In diesen Fällen ist es wiederum die Bildung des Schwefelmetalls, welches das positive Verhalten der einen Platte aufhebt und es in das entgegengesetzte umkehrt. — Wegen der allmählichen Veränderung der Lösung kann selbstverständlich die Umkehrung sich nicht beständig wiederholen.

555 Wenngleich man in vielen ähnlichen Fällen nicht immer genau die Ursachen der Umkehrung des Stromes verfolgen kann, so entsprechen dieselben in §. 546 aufgezählten Gründen der Stromerzeugung beim ungleichzeitigen Eintauchen zweier scheinbar gleichartiger Stücke desselben Metalles. Durch diese Einwirkungen, mögen sie nun in Auflösungen etwaiger Oxydschichten bestehen, oder in der Abscheidung von Wasserstoff in Folge einer durch die Metalle bewirkten Wasserzersetzung, oder in der Abscheidung elektromotorisch- verschiedener sehr dünner Oberflächenschichten auf den Metallen (wie beim passiven Eisen), oder Abscheidung des Metalls der Lösung auf denselben, wird stets die relative Stellung der beiden Metalle in der Spannungsreihe umgekehrt.

556 Es ist sehr wohl möglich, dass durch diese Oberflächenveränderungen, welche die Metalle namentlich in concentrirten Lösungen sehr schnell erfahren, zum Theil die verschiedene Reihefolge bedingt ist, welche dieselben in der Spannungsreihe in Lösungen verschiedener Stoffe, sowie in verschieden concentrirten Lösungen desselben Stoffes einnehmen, so z. B. die abnorme Stellung des Eisens in der Spannungsreihe bei Anwendung von Lösung von Schwefelkalium durch die Bildung von Schwefeleisen, die Stellung desselben Metalles in concentrirter Salpetersäure durch die Bildung einer passiven (Oxyd-) Hülle.

Man hat wohl auch gemeint, dass überhaupt nur eine normale Spannungsreihe für die verschiedenen Metalle existire, z. B. die beim Eintauchen in destillirtes Wasser erhaltene, und dass alle Abweichungen von derselben bei Anwendung anderer Flüssigkeiten nur durch ähnliche Oberflächenveränderungen wie die in diesem Capitel besprochenen, hervorgerufen seien. Indess ist dies nicht ohne Weiteres anzunehmen. (Vergleiche das letzte Capitel dieses Abschnittes.)

[1]) Faraday, Exp. Res. Ser. XVI. §. 1911. 1839*.

V. Ströme beim Schütteln und Drücken der einen von zwei gleichartigen Elektroden.

Wenn man die eine von zweien, scheinbar gleichartigen Metallplat- 557
a, welche in einer Flüssigkeit stehen und mit einem Galvanometer ver-
nden sind, **schüttelt**, so erhält man in vielen Fällen einen Strom.
an darf hierbei nicht frische, unbewegte Stellen der geschüttelten Plat-
ı mit der Flüssigkeit in Berührung bringen, weil sich sonst die durch un-
eichzeitiges Eintauchen bewirkten Ströme zeigen. Deshalb thut man
t, nach E. du Bois-Reymond die Platten bis auf eine kleine, un-
r der Flüssigkeit befindliche Stelle mit einer isolirenden Lackschicht
bekleiden. — Auf diese Weise ergeben sich u. A. folgende Resultate:

		Die geschüttelte Platte ist:	
sen	Chlorwasserstoffsäure	—	Sturgeon[1]).
nn	Verdünnte Salpetersäure od. Chlorwasserstoffsäure	+	Faraday[2]).
nalg. Zink .	Verdünnte Schwefelsäure	—	Poggendorff[3]).
nk	„ „	—	„
......	Verdünnte Schwefelsäure, Brunnenwasser, concentrirte Lösung von Kochsalz, Kupfervitriol, Zinkvitriol	—	du Bois-Reymond[4]).
ıpfer	Dieselben Flüssigkeiten	+	„
atin	Brunnenwasser, concentrirte Kochsalzlösung	0	„
„	Verdünnte Schwefelsäure	+	Beetz[5]).
sen ....; nk, Blei. . .	Destillirtes Wasser	—	Schröder[6]).
ei	Fünffach-Schwefelkalium	+	Henrici[7]).

Analog fand Henrici[8]), als er mittelst einer kleinen, um eine verti- 558
le Axe rotirenden Rolle den einen von zweien, in eine Lösung einge-
akten Dräthen in derselben in einem spitzen Kegel herumführte und
ide mit dem Galvanometer verband, die im Folgenden mit *b* bezeichne-

[1]) Sturgeon, Recent Exp. Res. p. 46. 1830; Phil. Mag. T. XX, p. 99*. — Faraday, Exp. Res. Ser. XVII, §. 1919. Anmerk. 1839*. — [3]) Poggendorff, gg. Ann. Bd. XLIX, S. 42. 1840*. — [4]) E. du Bois-Reymond, Monatsber. Berl. Akad. 1854. S. 297*. — [5]) Beetz, ibid. — [6]) Schröder, Pogg. Ann. . LIV, S. 76. 1841*. — [7]) Henrici, Pogg. Ann. Bd. LV. S. 462. Anmerk. 42*. — [8]) Henrici, Pogg. Ann. Bd. CXXI, S. 489. 1864*.

ten Ausschläge der Nadel des letzteren. Der eine Drath wurde erst längere Zeit in der Flüssigkeit belassen, ehe der andere, mit einer sehr verdünnten Schellacklösung überzogene, eingesenkt war, um dadurch die Veränderung seines elektromotorischen Verhaltens zu finden. Die so bei der Verbindung mit dem Galvanometer erhaltenen Ausschläge sind mit *a* bezeichnet.

	Destillirtes Wasser		Destillirtes Wasser mit Spur SO_3		Destillirtes Wasser mit Spur NO_5		Destillirtes Wasser mit Spur ClH		Concentr. Lösung von $NaOCO_2$	
	a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
Platin	— 1	+ 1/4	— 3	+ 1/4	— 5	+ 1	—	—	— 6	+ 1/4
Gold.	— 1	+ 1/4	— 2	?	— 3,5	+ 1	—	—	— 2	+ 1/4
Silber	— 2	+ 2	— 7	+ 3	— 8	+ 9	— 14	+ 3	— 7	+ 2
Kupfer . . .	— 5	+ 2	+ 60	— 45	+ 60	— 45	+ 70	+ 90	— 23	+ 15
Messing. . .	— 10	+ 10	+ 30	— 10	+ 43	— 45	+ 60	+ 90	— 27	+ 22
Neusilber. .	— 10	+ 11	— 30	+ 30	+ 27	— 45	+ 70	+ 90	— 20	+ 25
Eisen	— 20	+ 20	+ 90	— 90	— 90	— 90	— 90	— 90	— 20	+ 2
Zinn	— 3	+ 1	+ 90	— 50	+ 90	+ 90	— 90	— 90	+ 90	— 55
Aluminium	— 27	— 2	— 60	— 50	— 90	— 25	+ 73	— 90	+ 90	— 90
Zink.	— 20	— 20	+ 90	— 90	+ 90	— 90	> + 90	> — 90	+ 65	+ 45

Die Vorzeichen deuten an, welche Stelle der bewegte Drath in der elektromotorischen Reihe gegen den ruhenden annimmt. Diese Erscheinungen sind einmal durch Fortnahme von Gasschichten, dann von Schichten von Oxyd und etwa auch von dem im Wasser gelösten Körper auf den Metallen bedingt, deren Bildung und elektromotorische Wirkung sich schon beim ungleichzeitigen Eintauchen der Dräthe in Flüssigkeiten gezeigt hatte.

So würde also z. B. die Bildung einer dünnen Oxydschicht in den meisten Flüssigkeiten vielen Metallen eine elektronegativere Stellung geben; wenn dieselben durch die Bewegung fortgeschafft werden, würden sie positiver werden. Bei den Metallen, welche das Wasser zersetzen, namentlich bei einem schwachen Gehalt an Säuren, z. B. bei Zink, Zinn, selbst Kupfer, würde der länger eingesenkte Drath hierdurch elektropositiv werden, und der bewegte Drath nach der negativen Seite hin verändert werden [1]). Das seltsame Verhalten des Aluminiums in den drei letzten Reihen würde sich vielleicht daraus erklären, dass dasselbe beim Verweilen in der Flüssigkeit sich mit einer Suboxydschicht und zugleich

[1]) Vgl. auch Hankel's Versuche (§. 22).

mit Wasserstoff belegt, welcher letztere die stark elektropositive Stellung desselben bei längerem Verweilen in der Flüssigkeit bedingt. Wenn dieselbe bei der Bewegung fortgeschafft wird, dann tritt das elektronegative Verhalten der Suboxydschicht hervor (vgl. §. 343). Aehnlich könnte sich das Zinn und Eisen in der dritten Versuchsreihe verhalten, wie ja auch diese Körper durch gebildete Oxydschichten passiv werden können.

Bei ähnlichen Versuchen setzte E. Becquerel[1]) die eine der beiden Elektroden in einen, in einem cylindrischen Gefässe stehenden Thoncylinder und füllte diesen und das Gefäss mit einer beliebigen Lösung. Die andere Elektrode wurde in dem Gefässe durch einen elektromagnetischen Rotationsapparat herum geführt. Man wartete vorher, bis der durch etwaige Ungleichheiten der Elektroden entstandene Strom sich ausgeglichen hatte. 559

Der Strom ging beim Drehen durch die Flüssigkeit wie folgt:

Platinplatten in verdünnter Schwefelsäure . . . Goldplatten in concentrirter Lösung von schwefelsaurem Kali . . . . Wismuth, Gaskohle in concentrirter Lösung von schwefelsaurem Kali	von der gedrehten zur ungedrehten Elektrode.

(Ist das Wismuth oxydirt, so wird durch das Drehen die Oxydschicht entfernt und die Stromesrichtung kehrt sich um.)

Kupferplatten in Kupfervitriollösung, schwach Antimon in schwefelsaurem Natron . . . . Blei „ „ „ . . . . Eisen „ destillirtem Wasser	von der ungedrehten zur bewegten Elektrode.
Zink „ „ „	von der ungedrehten zur bewegten (sehr stark).

Dieselben Resultate erhält man selbstverständlich, wenn man die Flüssigkeit an der einen Platte bewegt und die Platten in Ruhe lässt.

Schwefelpulver und Sand, in der Flüssigkeit verbreitet, wirken wenig, Coaks- und Holzkohlenpulver aber verstärken die Wirkung, z. B. bei Zinkdräthen in Glaubersalzlösung; offenbar weil letztere Pulver die auf der Oberfläche der Platte angehäuften Gasschichten in ihren Poren besser condensiren und so von der bewegten Platte vollständiger entfernen, als Sand und Schwefel.

Mit der Schnelligkeit der Rotation nimmt die Intensität des Stromes schnell bis zu einem Maximum zu.

Es scheint nach diesen Versuchen nicht nöthig, eine besondere, stärkere Einwirkung der Flüssigkeit mit den in ihr suspendirten Pulvern auf

[1]) E. Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. [3] T. XLIV, p. 401. 1855*.

die bewegte Platte, oder gar die Reibung als Grund der beim Schütteln und Drehen einer der Elektroden auftretenden Elektricitätserregung anzunehmen, sondern die Entfernung resp. Veränderung der Oberflächenschicht allein kann schon die Ursache dieser Ströme sein. Dass auch Platinplatten dieselben Erscheinungen zeigen, lässt sich hiernach sehr wohl einsehen, da gerade an der Platinoberfläche besonders starke Anhäufung von condensirten Gasschichten stattfindet.

Die Ströme, welche entstehen, wenn man zwei gleiche, an einer ruhigen und bewegten Stelle eines Flusses befindliche Platten durch das Galvanometer verbindet, und welche von ersterer zu letzterer fliessen, beruhen auf denselben Ursachen[1]); ebenso die Ströme, welche von einer in einen Fluss getauchten Platte zu einer in das daneben befindliche Erdreich gegrabenen Platte strömen. — Hier kommt auch noch die verschiedene Zusammensetzung der Flüssigkeiten an beiden Platten zu den Ursachen der elektromotorischen Erregung hinzu. Die Annahme einer Elektricitätsentwickelung durch die Reibung des Flusses am Ufer ist auch hier nicht nöthig.

560 Ebenso entsteht ein Strom durch das Drücken der einen von zwei gleichartigen Erregerplatten. Man kann hierbei den Daumen und Zeigefinger beider Hände mit einer Flüssigkeit netzen, und zwischen ihnen die beiden Platten halten, welche mit den Enden des Drathes eines empfindlichen Galvanometers verbunden sind, und nun die Finger der einen oder der anderen Hand gegen die eine Platte gegendrücken. Man kann auch die Platten in einiger Entfernung von einander in einen mit einer Flüssigkeit getränkten Bausch von Fliesspapier einschieben und durch Gewichte und Schrauben oder andere mechanische Hülfsmittel den Bausch über der einen oder anderen Platte zusammenpressen. — Man muss bei diesen Versuchen, wie bei denen in Bezug auf das Schütteln, verhüten, dass nicht frische Stellen der Elektroden mit der Flüssigkeit oder den Spitzen der Finger in Berührung kommen, weil dann die durch ungleichzeitiges Eintauchen entstehenden Ströme auftreten würden. Deshalb hat E. du Bois-Reymond (l. c. §. 555) bei seinen Versuchen die Elektroden bis auf eine kleine Stelle, welche stets mit den feuchten Leitern in Berührung blieb, mit einer isolirenden Lackschicht bedeckt.

Drückt man die eine oder andere Elektrode, so erhält man meist verschieden starke Ausschläge der Galvanometernadel; in einzelnen Fällen ist sogar die Richtung des Stromes beide Male die gleiche, so dass dann der Druck beide Elektroden in entgegengesetzter Weise elektromotorisch zu verändern scheint. Der Grund dieser Unregelmässigkeit liegt, wie beim Schütteln der Platten, darin, dass die beim ersten Berühren der Elektroden mit dem feuchten Leiter entstehende Polarisation in

---

1) Adie, Phil. Mag. T. XXXI, p. 355. 1847*.

lge der beim Drücken der Elektroden stattfindenden Erschütterungen 'mindert wird, und sich der hierdurch entstehende Strom zu dem be- ıderen, durch den Druck der Elektroden erzeugten Strome addirt.

Da nun der letztere Strom, je nachdem die eine oder andere Elek- de gedrückt wird, auch das Galvanometer in entgegengesetzten Rich- ıgen, der erstere aber stets dasselbe in derselben Richtung durchfliesst, ist die jedesmalige Summe beider Ströme verschieden. Wenn die be- ıdere Aenderung der elektromotorischen Kraft durch den Druck grös- ' ist, als die durch die Aufhebung der Polarisation bewirkte, so wird ırdurch nur die relative Grösse der beiderseitigen Ablenkungen der lvanometernadel verschieden; ist die erstere kleiner, so kann sich in iden Fällen eine verschieden grosse Ablenkung in dem gleichen Sinne gen.

Mit Berücksichtigung dieser störenden Einflüsse ergeben sich aus ı Versuchen von É. du Bois-Reymond folgende Resultate.

1) Beim Drücken mit den Fingern:

Die gedrückte Elektrode ist:

	Unbenetzte Finger.	Brunnenwasser.	Gesättigte Kochsalzlösung.	Gesättigte Kupfervitriollösung.	Gesättigte Zinkvitriollösung.	Verdünnte Schwefelsäure.	Käufliche Salpetersäure.	Concentrirte Essigsäure.	Verdünnte Kalilösung.	Ammoniak.
in	+	+	+ [1]			+	+	+	±	—
fer . . .	—	—	—	—		—	—	—	+	+
k	?	?	—		—	—			—	+

2) Beim Drücken in einem Bausche:

	Unbenetzte Finger.	Brunnenwasser.	Gesättigte Kochsalzlösung.	Gesättigte Kupfervitriollösung.	Gesättigte Zinkvitriollösung.	Verdünnte Schwefelsäure.	Käufliche Salpetersäure.	Concentrirte Essigsäure.	Verdünnte Kalilösung.	Ammoniak.
in		0	+			+			—	±
fer . . .		+	—	+		—			+	—
k		—	—		—	—			+	—

Der bei dem Drücken entstehende Strom vermindert sich allmählich ch die Polarisation. — Hebt man den Druck plötzlich auf, so erhält

[1]) Auch Hunt, Athen. 1128, p. 597. 9. Juni 1849; Zantedeschi, Ann. di fisica 1. 1849 u. 1850.

man einen Ausschlag der Galvanometernadel, welcher das Entstehen eines Stromes im gleichen Sinne, wie beim ersten Druck, anzeigt. Dieselbe Richtung hat der Strom, welcher sich bei wiederholtem Druck auf die Elektrode herstellt. — Man kann diese Versuche namentlich sehr gut anstellen, wenn man sich zu denselben der in einen Bausch Fliesspapier eingesteckten Elektroden bedient. — Die sowohl beim Schütteln, als beim Drücken der einen Erregerplatte auf die eine oder andere Art erhaltenen Ströme sind bei Benutzung von Zink- und Kupferplatten stärker als bei der von Platinplatten; eben so stärker unter Anwendung der Mineralsäuren und Salzlösungen, als bei der der unbenetzten Finger (also der Schweissflüssigkeit) und des Brunnenwassers, der Essigsäure und der alkalischen Lösungen.

561 Wenngleich sich in diesen Resultaten keine grosse Regelmässigkeit erkennen lässt, so ist doch kein Zweifel, dass auch beim Andrücken der feuchten Leiter gegen die Metalle die Oberflächen derselben in einer freilich nicht genau zu verfolgenden Weise so verändert werden, dass sie sich anders elektromotorisch verhalten als vorher, indem etwa die an denselben auch in der Flüssigkeit noch haftenden Gasschichten u. s. f. bei dem durch den Druck bewirkten Andrängen der Flüssigkeit stärker gelöst werden u. dgl. m. — Dass die bei Anwendung des Druckes der Finger entstehenden Ströme auf denselben Ursachen beruhen, wie die Ströme beim Zusammenpressen der die Elektroden enthaltenden Bäusche von Fliesspapier, und dass jene Ströme durchaus unabhängig sind von etwaigen physiologischen Thätigkeiten beim Zusammenpressen der Finger, ergiebt sich nach dem Vorigen von selbst. Auch kann man die die Elektroden haltenden Finger durch eine zweite Person zusammendrücken lassen, ohne dass man hierbei die Resultate irgendwie ändert.

Man könnte die Entstehung dieser Ströme einer Erwärmung der gepressten Elektrode zuschreiben; indess ist die Intensität derselben zu bedeutend, als dass sie durch diese Ursache hervorgerufen sein könnten.

562 Auch der mechanische Act des Gegendrückens der Flüssigkeiten gegen die Elektroden kann diese Ströme nicht erzeugen, wie überhaupt geringe Druckänderungen die elektromotorische Kraft nicht merklich ändern.

So setzte Wild[1]) in die Wände eines Holzkästchens zwei ⊔förmige Röhren von etwa 11mm innerem Durchmesser ein, welche an ihren freien Enden durch Korke verschlossen waren, durch die amalgamirte Zinkdräthe hindurchgesteckt waren, welche mit einen sehr empfindlichen Galvanometer mit 30000 Drathwindungen verbunden waren. Während die verticalen Schenkel der eingesetzten Röhren beide nach unten gerichtet waren, wurde der Apparat mit Zinkvitriollösung vom specif.

1) Wild, Pogg. Ann. Bd. CXXV, S. 119. 1865*.

ıw. 1,1 gefüllt und abgewartet, bis die Nadel des Galvanometers zur Ruhe m. Wurde dann die eine oder andere Röhre vertical nach oben gechtet, so erfolgte kein weiterer Ausschlag. — Ein solcher trat erst a, wenn die Röhren bei längerem Verweilen in der einen Stellung sich ıgleich erwärmt hatten, in Folge der dann auftretenden Thermoströme.

Die Ströme, welche man häufig erhält, wenn man eine an beiden nden mit Zinkelektroden versehene, mit Zinkvitriollösung gefüllte Glasıhre aus der horizontalen in die verticale Lage bringt oder umkehrt, ihren meist von thermoelektrischen Erregungen und von Polarisationsscheinungen in Folge von Luftblasen her, die sich an den Elektroden erschieben.

Jedenfalls ändert sich die elektromotorische Kraft zwischen amalumirtem Zink und Zinkvitriollösung durch Vermehrung des Druckes n $2/3$ Atmosphären um weniger als $1/400000$ der elektromotorischen Kraft nes Daniell'schen Elementes.

Fig. 214.

a P b.

Trennt man entsprechend zwei Glasröhren *a* und *b*, Fig. 214, in lchen sich zwei, an eingeschmolzenen Platindräthen befestigte Platinktroden befinden, durch eine dicke Kupferplatte, füllt die Röhren mit asser und setzt das Wasser in der einen Röhrenhälfte einem Drucke n 2,5 Atmosphären aus, so zeigt sich an einem, mit den Platindräthen rbundenen, äusserst empfindlichen Galvanometer mit Spiegelablesung ine Ablenkung des Magnetes [1]).

V. Ströme bei der Bestrahlung der einen von zwei gleichartigen Elektroden.

Auch auf anderem Wege, als durch mechanische Hülfsmittel, kann 563 ın die Oberfläche zweier in eine Flüssigkeit eingesenkter gleichartir Elektroden so verändern, dass sie gegen einander elektromotorisch rksam sind.

Dies zeigen die Versuche E. Becquerel's [2]) über die photochemische regung von Strömen. Zwei reine Silberplatten wurden als positive ektroden in Wasser, welches etwa $1/8$ bis $1/10$ Chlorwasserstoffsäure thielt, mit einem Ueberzug von Chlorsilber versehen, und sodann auf ı0° bis 200° C. erhitzt, bis sie ein röthliches Ansehen gewannen. Die Platten ıren an Silberdräthe gelöthet und wurden in einem Kasten, dessen eine ite durch eine Spiegelscheibe gebildet war, so aufgestellt, dass ihre

1) Quincke, Pogg. Ann. Bd. CVII, S. 13. 1859*. — 2) E. Becquerel, Ann. Chim. et de Phys. [3] T. XXXII, p. 176. 1851*.

chlorirte Seite der Spiegelscheibe zugewandt war. Die Silberdrathe an den Platten wurden mit den Enden des Drathes eines empfindlichen Galvanometers verbunden, und der Kasten mit Wasser gefüllt, welches $^1/_{50}$ Schwefelsäure enthielt. Der Anfangs durch Ungleichheit der Platten entstehende Strom hörte bald auf. Liess man jetzt auf die eine Platte das Licht der Sonne, oder auch nur das Licht einer etwa ein Decimeter entfernten Kerzenflamme fallen, so gab das Galvanometer in Folge der hierdurch bewirkten, geringen Aenderung der chemischen Beschaffenheit der Oberfläche der bestrahlten Platte einen Strom an, der von letzterer durch die Flüssigkeit zur unbestrahlten Platte ging. Wurden die Platten nach dem Chloriren nicht erhitzt, so hatte der Strom die entgegengesetzte Richtung. — Bei Bestrahlung der einen Platte durch verschiedene Theile des Spectrums der Sonnenstrahlen, welche den einzelnen Fraunhofer'schen Linien entsprachen, wurden unter anderen folgende Ausschläge des Galvanometers erhalten:

D	E	B
15,5	20	17

Die Wirkung scheint also zwischen den Linien D und E im Maximum zu sein. — Die Platten behalten ziemlich lange eine gleich starke Empfindlichkeit gegen das Licht.

564 Indess brauchen die Elektroden nicht einmal mit besonderen, durch das Licht zersetzbaren Substanzen bedeckt zu sein, um ein ähnliches Verhalten zu zeigen.

E. Becquerel[1]) stellte in die beiden, durch eine poröse Wand von einander getrennten Abtheilungen eines mit verschiedenen Lösungen gefüllten Kastens zwei sorgfältig gereinigte und vorher bis zum Rothglühen erhitzte Platin- oder Goldplatten, welche mit einem empfindlichen Galvanometer verbunden waren. Beide Abtheilungen des Kastens waren durch Holzbrettchen vor der Einwirkung des Lichtes geschützt. Wurde nun das eine Brett entfernt, dass das Licht auf die eine Elektrode fiel, so entstand ein Strom, der die Nadel des Galvanometers ablenkte.

Bei Anwendung des directen Sonnenlichtes verhielt sich auf diese Weise in verdünnter Säure die bestrahlte Gold- oder Platinplatte negativ, in Kalilauge schwach positiv gegen die unbestrahlte.

Bei Vorstellen farbiger Gläser vor die bestrahlte Platte von Platin in verdünnter Salpetersäure ($^1/_{50}$) ergaben sich folgende Ablenkungen der Nadel des Galvanometers:

Directes Sonnenlicht	4,5°
Violettes Glas	1,5°
Blaues Glas	1°
Rothes, grünes oder gelbes Glas	0

1) E. Becquerel, Traité T. VI, p. 56. 1840*.

Auch als die Platinplatten in einen mit schwarzer Farbe bestriche-
Glaskasten gesetzt wurden, und durch eine nicht geschwärzte Stelle
verschiedenen Theile des Sonnenspectrums auf die hinter jener Stelle
ıdliche Platte gelenkt wurden, zeigte sich bei den rothen Strahlen
e, bei den blauen und indigblauen Strahlen eine schwache, bei den
etten Strahlen eine bedeutendere Ablenkung der Nadel.

Bei Silberplatten in verdünnter Schwefelsäure war die bestrahlte
te elektropositiv gegen die andere; ebenso nach Pacinotti [1]) in Lö-
g von salpetersaurem Silberoxyd.

Gereinigte Messingplatten geben in sehr verdünnter Säure bei der
trahlung ähnliche Resultate; die bestrahlte Platte ist elektronegativ
en die nicht bestrahlte. Auch hier wirkt das violette Licht viel
:ker als das blaue, und das rothe Licht gar nicht.

In Kupfervitriollösung ist nach Pacinotti die bestrahlte Platte
ktronegativ.

Es sind also namentlich die chemischen Strahlen des Sonnenlichtes,
lche die Oberfläche des Platins in elektromotorischer Beziehung ver-
lern.

Indess wirken nach Pacinotti auch die Wärmestrahlen einer er-
ten Eisenplatte in ähnlicher Weise.

In diffusem Lichte zeigen die Platten eine weniger deutliche elek-
ıotorische Veränderung. Haben die Platten mehrere Tage im Was-
verweilt, so ist die Wirkung der Sonnenstrahlen lange nicht so be-
:end. Es scheint demnach das Licht auf eine freilich nicht erklär-
ɜ Weise eine (chemische oder katalytische) Einwirkung der Metalle
die Flüssigkeiten zu beschleunigen, welche sich indess auch ohne
Licht mit der Zeit herstellt, und durch welche sich die Metalle mit
rflächenschichten von besonderer elektromotorischer Wirksamkeit
ɔcken.

Sind die Platten mit Lösungen umgeben, welche sich durch das
ıt zersetzen, z. B. Lösungen von Eisenchlorid in Alkohol oder Aether
. f., so erhält man selbstverständlich bei dem Bestrahlen der einen
n Strom, da nun beide Platten mit ungleichen Flüssigkeiten in Be-
:ung kommen.

Bei den Versuchen von E. Becquerel ist nicht angegeben, ob die 565
en Metallplatten schon beim Einsenken in die Flüssigkeiten eine Un-
chheit zeigten, durch welche ein Strom zwischen ihnen entstehen
nte, der aber in Folge der eintretenden Polarisation allmählich ver-
vindet. Dass auch in diesem Falle die Bestrahlung der einen der
inbar völlig gleichartigen Platten durch Verminderung der Polari-
ɔn von Neuem einen Strom hervorrufen könne, ist von Grove [2]) ge-
t worden.

---

[1]) Pacinotti, Cimento T. XVIII, p, 373. 1864*. Fortschr. d. Physik, 1864.
59*. — [2]) Grove, Phil. Mag. [4] T. XVI, p. 426. 1858*.

Grove setzte in ein Glas einen Cylinder von porösem Thon, beide mit schwach mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser, und set beide Platinplatten, die metallisch verbunden wurden. Der entste Strom hörte bald auf. Wurde der so vorgerichtete Apparat im Du aufbewahrt, wurden sodann beide Platinplatten mit einem Galvano verbunden, und liess man auf die im äusseren Gefäss befindliche Sonnenlicht fallen, so entstand sogleich eine Ablenkung der Nad Galvanometers, welche anzeigte, dass sich ein Strom hergestellt der dem bei der ersten Verbindung der Platinplatten beobachteten gleichgerichtet war.

Blaues Licht wirkte stärker als gelbes, so dass auch hier di mischen Strahlen besonders thätig sind.

Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure als erregende Flüssig angewandt, gaben die gleiche Wirkung, nur war sie bei der let nicht so bedeutend.

Wurden beide Platten dem Licht ausgesetzt, so erhielt man die Vermuthung keine, oder nur eine sehr geringe Wirkung. Es s demnach durch die Bestrahlung doch noch eine andere Wirkung be zu sein, als allein die Aufhebung der Polarisation. Dieselbe hat j falls einen besonderen Einfluss auf die auf den Elektroden absor Gasschichten; wie wir ja auch wissen, dass das Licht den Sauersto das Chlor in gewissen Verhältnissen in den activen Zustand überf kann.

Viertes Capitel.

eorie der Elektricitätserregung beim Contact heterogener Körper.

An die Betrachtung der elektrolytischen Vorgänge schliesst sich 566 nittelbar die Untersuchung über die Ursachen der Elektrici- erregung in einer Kette, in welcher elektrolytische Erschei- gen stattfinden. Wir haben unsere Ansichten hierüber schon §. 34 Allgemeinen mitgetheilt, und wollen hier zunächst in der Kürze eine bersicht der seit dem Beginn des Studiums des galvanischen Stromes gestellten Hypothesen in diesem Gebiete geben.

Die Elektricitätserregung bei Berührung heterogener Körper ist seit n Beginn der galvanischen Elektricitätslehre in doppelter Weise auf- fasst worden. Von seinen Fundamentalversuchen geleitet, glaubte lta[1]) zuerst, dass allein bei der Berührung heterogener Metalle Elek- citäten entwickelt würden, welche sich durch die Körper, welche nicht r Spannungsreihe angehören, im Strome ausglichen. Da indess bald r Nachweis der Elektricitätserregung beim Contact von Metallen und üssigkeiten geführt wurde, so nahm er hierzu auch diese Erregungsart , zu der später noch die Elektricitätsentwickelung beim Contact zweier üssigkeiten und von Flüssigkeiten mit Metallen kam, deren Oberfläche t Gasen beladen waren. — Jedenfalls sollte indess nach der Ansicht n Volta und seinen Nachfolgern die Elektricitätserregung in allen llen ganz analog der Erregung beim Contact zweier Metalle vor sich hen, und vor Allem sollten die chemischen Processe in der Kette r secundär eine Folge dieser, durch die Contactkraft vertheilten und h nachher im Strome ausgleichenden Elektricitäten sein. Auf diese

---

[1]) Volta, Rapport fait à la classe des sciences math. et phys. de l'Institut. Paris Dec. 1801; Gilb. Ann. Bd. X, S. 389. 1802*.

Art war der Grund zu der sogenannten Contacttheorie gelegt diese Theorie hypothetisch eine, die Elektricität erregende Contac hinstellt, ohne sich über das Wesen derselben weitere Vermuthung erlauben, so hat sie im Laufe der Zeit nicht sehr bedeutende Al rungen erlitten.

567 Meist hat man die Contactkraft als eine ungleich starke Anzi der einander berührenden heterogenen Körper gegen die entgegeng ten Elektricitäten aufgefasst. Dann kann man entweder annehmen direct beim Contact zweier Körper, z. B. von Kupfer und Zink, ein der negativen Elektricität des Zinks zum Kupfer, ein Theil der po Elektricität des Kupfers zum Zink übergeht, oder, wie es Fechner bei der Verbindung des Wasserstoffs und Sauerstoffs zu Wasser (§. 424) darstellt, dass ein Theil der negativen Elektricität des sich mit einem gleichen Theil der positiven Elektricität des K vereint, und die auf diese Weise freigewordene positive Elektrici Zink, die negative im Kupfer verbleibe.

Diese Ansicht hat die frühere, von Volta[1]) selbst aufgestellte rie verdrängt, dass durch die Contactkraft die beiden Elektricitäten Antrieb von der Contactstelle der heterogenen Körper fort erhielten die geladenen Metalle sich dann ihrer Ladung wieder zu entl strebten. Volta ging hierbei von der Annahme nur einer Elekt aus, die z. B. durch die Contactstelle von Silber zum Zink get würde, während das erstere dieselbe sich wieder zu verschaffen ((siehe weiter unten).

568 Die Widervereinigung der durch die Contactkraft getrennten tricitäten betrachtete man meist als ein einfaches, je nach der Le fähigkeit der Körper im Schliessungskreise schneller oder langsa folgendes Zusammenströmen derselben nach ihrer Trennung[2]). J indess glaubte, analog wie bei der trockenen Säule sollten auch gewöhnlichen Säule die Leiter zweiter Classe zuerst als Isolatoren durch welche hindurch die Elektricitäten an den Metallplatt

---

[1]) Volta, Gilb. Ann. Bd. LX, S. 380. 1801*; Bd. X, S. 425. 1802*; S. 498. 1803*.

[2]) Wir begnügen uns, nur die wichtigeren der jetzt nicht mehr mit der übereinstimmenden Abänderungen dieser und der chemischen Theorie zu g so mehr, als die früheren Ansichten schon von Pfaff in Gehler's phys Wörterbuch, Bd. IV, Cap. Galvanismus*, von Munke, ebendaselbst im Regi S. 180* und von Seyffer in seiner „Geschichtlichen Darstellung des Gal Stuttgart 1848* zusammengestellt worden sind.

[3]) Jäger, Gilb. Ann. Bd. LII, S. 81, 1816*; vergl. auch Reinhold, (Bd. X, S. 464, 1802*; Bd. XII, S. 34. 1803* und Erman in Folge sein §. 100 beschriebenen Versuche, Gilb. Ann. Bd. XI, S. 89. 1802*. Auch B schloss sich der Theorie von Jäger eine Zeit lang an (Lehrb. I. Aufl. Bd. I bis er zuletzt zur gewöhnlichen Contacttheorie überging (Lehrb. der Chemi Bd. I, S. 83. 1843*.

binden. Dann sollten sie eine langsame Vereinigung der Elektricitäten durch ihre Masse gestatten. Wir sahen schon §. 50, dass diese Theorie für die trockne Säule auf Widersprüche stösst, welche sich bei der Hydrosäule wiederholen.

Die chemischen Processe in dem Leiter zweiter Classe wurden von den meisten Anhängern der Contacttheorie als völlig secundär angesehen; indess schon Davy [1]) nahm an, dass dieselben an der Strombildung einen wesentlichen Antheil nähmen. Die durch die schlecht leitenden Flüssigkeiten einer Kette, z. B. Zink, Kochsalzlösung, Kupfer sich bindenden Elektricitäten der Metalle sollten in der Art auf die Lösung wirken, dass die beiden mit entgegengesetzten Elektricitäten geladenen Bestandtheile derselben, Sauerstoff und Säure, sowie Wasserstoff und Alkali, zu den Metallen hingeführt würden und dadurch das elektrische Gleichgewicht aufhöben, indem das Zink sich auflöste und der Wasserstoff entwiche. Die Contactkraft zwischen den Metallen stelle dann die Ladung von Neuem wieder her. — Spätere Physiker sind immer mehr in Betreff der Rolle, welche der elektrolytische Process bei der Ausgleichung der durch den Contact erregten Elektricitäten spielt, auf die weiter unten ausgeführten Ansichten zurückgekommen.

569 Die ältere Contacttheorie wurde von vielen Physikern angegriffen. Namentlich wurde die Bedeutung der Fundamentalversuche in Zweifel gezogen. Sodann konnte die Contacttheorie nicht genügende Rechenschaft geben von dem Einfluss der chemischen Processe, welche in vielen Fällen selbst die Richtung des entstehenden Stromes vorhersagen lassen [2]). Dass die Theorie auch eine Arbeitsleistung im Schliessungskreise, z. B. in Form von Wärme, hinstellt, ohne dass sie nach derselben Theorie durch einen entsprechenden Verlust an Bewegung compensirt wäre, folgt schon aus den Betrachtungen des §. 34. Deshalb stellte man der Contacttheorie

[1]) Davy, Phil. Trans. 1826. p. 407*; Gilb. Ann. Bd. XXVIII, S. 181. 1808*.

[2]) Wenn Faraday (Exp. Res. Ser. VIII, §. 880, 1834 u. flgde.*) zu zeigen versuchte, dass zwischen einer Zink- und Kupferplatte, die einerseits in verdünnte Säure, andererseits in Jodkaliumlösung tauchten, letzteres zersetzt wurde, so beweist dies nichts gegen die Contacttheorie, da dieselbe die Elektricitätserregung zwischen Metallen und Flüssigkeiten nicht leugnet. Ebenso wenig würde die Anfangs von ihm vermuthete Existenz des Schliessungsfunkens eines einfachen Elementes beweisend sein. — Andere Einwürfe gegen die Contacttheorie, dass sie die stromschwächende Wirkung der in einen elektrolytischen Leiter eingeschobenen Zwischenplatten, die Zunahme der Wirkung der Säule in oxydirenden Flüssigkeiten und Gasen nicht zu erklären vermöge, sind durch die Untersuchung der Polarisationserscheinungen beseitigt. Ebenso wenig sprechen die Vorgänge bei der Elektrolyse direct weder für noch gegen diese Theorie, da der Ort, sowie die Art der Elektricitätserregung im Stromkreise für dieselben ganz gleichgültig ist. — Wenn einzelne Anhänger der Contacttheorie, so Pfaff u. A., behauptet haben, dass sie durch die Contacttheorie alle Fälle völlig begründen könnten, bei denen sich die Grösse und Richtung der elektromotorischen Kraft aus der Betrachtung der chemischen Beziehungen noch nicht ableiten liesse, und einfach hinstellten, es wären diese Verhältnisse durch die besondere Wirkung der Contactkraft in jenen Fällen bedingt, so ist dies eben nur ein Wort, durch welches nichts erklärt, sondern im Gegentheil ein tieferes Eingehen in das Wesen der Sache vermieden wurde.

die chemische Theorie gegenüber, welche eine nähere Erklärung der Elektricitätserregung beim Contact geben sollte. Nach derselben soll diese nur dann auftreten, wenn zugleich eine wirkliche chemische Einwirkung der einander berührenden Körper, oder doch eine, wenn auch nicht direct mit chemischen Processen verbundene Störung des chemischen Gleichgewichtes, eine „Tendenz zur chemischen Wirkung" zwischen denselben in Thätigkeit kommt. Nach dieser Theorie sollte also beim Contact von Metallen im Allgemeinen keine Elektricitätserregung stattfinden, sondern zu derselben die Anwesenheit zweier Körper, die chemisch auf einander wirken könnten, unbedingt erforderlich sein [1]).

Früher nahm man allgemein an, dass nur dann eine Elektricitätserregung und ein Strom auftreten könnte, wenn die einander berührenden Körper, auch schon ohne einen geschlossenen Kreis zu bilden, chemisch auf einander einwirkten. Dieser Satz ist mit grosser Bestimmtheit u. A. von Ritter [2]) ausgesprochen worden.

570 Zuerst schrieb man der Oxydation allein den Grund der Elektricitätserregung in der Kette zu. So meint Bostock [3]), bei der Oxydation des Zinks in Wasser verbinde sich das Zink mit dem Sauerstoff; die dabei entwickelte (positive) Elektricität werde durch den Wasserstoff fortgenommen und der zweiten, negativen Erregerplatte zugeführt. Das oxydirbarere Metall soll hiernach also in der Kette das elektropositive Metall sein. Mit der Verstärkung der Oxydation sollte die elektromotorische Wirkung der Kette gleichfalls gesteigert werden. — Diese Oxydationstheorie erhielt eine grosse Stütze durch die Beobachtungen, namentlich von Davy und Anderen [4]), dass die Wirksamkeit der Kette durch Zusatz von oxydirenden Substanzen, z. B. Salpetersäure, zu der Flüssigkeit wesentlich verstärkt würde; eine Wirkung, welche indess nach den neueren Untersuchungen nur auf der Verminderung der Polarisation beruht. Auch fand man bald Säulen, bei denen gerade das stärker oxydirte Metall die Rolle des negativen Erregers spielt, so z. B. die Säulen mit zwei Flüssigkeiten nach Davy (Zinn, Salpetersäure, Wasser, Zinn u. s. w.) (§. 61) und nach Berzelius [5]) (Zink, Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd, Salpetersäure, Kupfer).

Allgemeiner hat zuerst Parrot [6]) die chemische Theorie aufgefasst. Die Oxydation ist bei ihm nur ein Beispiel ähnlicher, elektromotorisch wirkender chemischer Processe. Durch die Oxydation des Zinks in dem Element Zink, Flüssigkeit, Kupfer soll dasselbe $- 1 E$, die Flüssigkeit $+ 1 E$, ebenso durch die Oxydation des Kupfers die Flüssigkeit $+ 1 E$

[1]) Siehe auch §. 577*. — [2]) Ritter, Elektr. System. der Körper S. 49. 1805*. — [3]) Bostock, Nichols. Journ. Vol. II, p. 296; Vol. III, p. 3. 1802. — [4]) Vergl. §. 519 u. f.; auch Wollaston, Phil. Trans. 1801. S. 427*; Bucholz, Gilb. Ann. Bd. IX, S. 455. 1801*; Heidmann, Gilb. Ann. Bd. X, S. 50. 1802*; Bd. XXI, S. 85. 1805*. — [5]) Berzelius, Lehrbuch, Aufl. V, Bd. I, S. 87. 1843*. — [6]) Parrot, Lehrbuch der Physik Bd. II, S. 569. Dorpat 1811*.

as Kupfer — 1 E erhalten. Anfangs sollen die Elektricitäten durch die ebildeten trocknen Oxydschichten getrennt bleiben und so durch den ondensator nachzuweisen sein; später binden sie sich vollkommen. Vird aber die — 1 E des Zinks zur Erde abgeleitet, so bindet + 1 E er Flüssigkeit die — 1 E des Kupfers, und die übrigbleibende + 1 E er ersteren soll grösstentheils in das Kupfer übergehen, da dasselbe eine ier- bis fünfmal so grosse Capacität für Elektricität habe als das Zink; ne durchaus willkürliche Annahme. Durch fortgesetzte analoge Wirung sollte dann die Zunahme der Spannung in der Säule stattfinden.

Viel vollständiger ist die chemische Theorie von de la Rive[1]) durchführt worden. Er fasst dieselbe in folgenden drei Sätzen zusammen: **571**

1) In einem Element ist stets die Metallplatte die elektropositive, elche von der erregenden Flüssigkeit einen stärkeren chemischen Angriff erfährt; so also bei ungleich grossen Platten die grössere (was nicht chtig ist), bei Platten aus ungleichem Metall die stärker angegriffene. n verdünnter Säure ist Eisen gegen Kupfer positiv, in Schwefelkalium gativ; ebenso in verdünnter Säure oder Kali Zinn positiv gegen Kupfer, Ammoniak umgekehrt.) Bei Elementen mit zwei Flüssigkeiten sollte e Einwirkung der Flüssigkeiten auf einander den Strom erzeugen, und die saure Flüssigkeit positiv, die alkalische negativ werden. Findet in sichtbarer Angriff statt, z. B. wenn Kali und Salpetersäure, in denen atinelektroden stehen, durch Salpeterlösung von einander getrennt sind, soll die Massenwirkung jener Stoffe gegen die Bestandtheile der Löng doch einen analogen chemischen Process darstellen.

2) Ohne chemischen Angriff des einen Metalles durch die erregenden lüssigkeiten oder letzterer unter einander entsteht keine Elektricitätsregung, so zwischen Gold und Platin in reiner Salpetersäure, zwischen atin und Palladium in verdünnter Schwefelsäure. Bei Zusatz von einem opfen Chlorwasserstoffsäure im ersten Fall wird das Gold, von Salpeterure im zweiten wird das Palladium angegriffen und deshalb positiv.

3) In gewissen Fällen treten Abweichungen ein; so ist z. B. Kupfer er Zink in verdünnter Schwefelsäure oder Lösung von Zinkvitriol oder lorzink positiv gegen dieselben Metalle in Salpetersäure, obgleich letzre stärker angegriffen werden[2]). Da beim Ersetzen der Metallplatten rch die nicht angegriffenen Platinplatten ein umgekehrter Strom eintt, so kann diese Anomalie nicht von der Wechselwirkung der Flüssigiten unter einander herrühren. Der Grund derselben soll deshalb darin gen, dass einmal die beiden, an der Berührungsstelle der Metalle mit

[1]) De la Rive, Recherches sur la cause de l'électricité voltaïque. Mém. de la c. de phys. et d'histoire naturelle de Genève 1836. (3 Mémoires)*; vergl. auch n. de Chim. et de Phys. T. XXXVII, p. 225. 1828*; T. XXXIX, p. 297. 1828*; gg. Ann. Bd. XV, S. 98*; Pogg. Ann. Bd. XXXVII, S. 506*; Ann. de Chim. et de ys. T. LXII, p. 147. 1836*; Pogg. Ann. Bd. XL, S. 355. 1837*. — [2]) Berzelius, hrbuch 5. Aufl. Bd. I, S. 85. 1843*.



von Zwischenplatten wiederfinden. Auch schon in der ein
sollte ein analoges Verhalten eintreten können, wenn beide
der Flüssigkeit angegriffen werden. — Letztere Annahmen
sehr willkürlich. Auch hat de la Rive neuerdings seine
der Theorie von Schönbein vertauscht. Wir können deshal
auf ein weiteres Eingehen auf seine, in manchen Punkten
ältere Theorie der zusammengesetzten Säule verzichten, bei
falls die von Poggendorff widerlegte Annahme eines
(§. 113) macht [1]).

572 Auch Faraday [2]) schloss sich Anfangs den Ansichten
Rive in den meisten Punkten an, um so mehr, als seine elek
Untersuchungen ihn noch besonders auf die innigen Beziehung
den galvanischen Strömen und den chemischen Processen
machten. Auch er versucht zu zeigen, dass eine Reihe vo
denen die Metalle nicht von dem Elektrolyt angegriffen we
Strom liefern; so z. B. in Schwefelkaliumlösung: Eisen ode
Platin, Gold oder Palladium; Platin mit Gold oder Palladiu
kies, Eisenkies, durch Verbrennen von Eisen gewonnene
mit Platin; Schwefelwismuth mit Gold, Palladium, Eisen,
Schwefelblei mit denselben Metallen und Platin oder Schw
ferner in salpetrichter Säure: reines oder in einer Flam
Eisen mit Platin; endlich in Kalilauge: Silber, Nickel od
Platin u. s. w. In den letzteren Fällen entstand meist Anfang
verschwindender schwacher Strom; das erstgenannte Metall w
Dagegen zeigen dieselben Flüssigkeiten mit Metallen, au
chemisch einwirken, sogleich einen starken Strom; so Zinn, B
mit Platin oder Gold in gelber Lösung von Schwefelkalium.
hört der Strom bald auf, beim Zinn wegen Bildung von nic

oder flockig oder in der Flüssigkeit löslich sind; ebenso verhält sich graues Schwefelkupfer mit Platin, da es aus der Lösung noch mehr Schwefel aufnehmen kann. Kupferkies, der letzteres nicht mehr zu thun vermag, ist dagegen unwirksam mit Platin. Faraday zeigt ferner, dass jede chemische Veränderung der Lösung die Intensität der Ströme oder auch sogar bei Umkehrung der chemischen Thätigkeit ihre Richtung ändern kann; so auch die Erwärmung oder Verdünnung der Lösung, sowohl beim Einsenken zweier gleicher oder verschiedener Metallplatten in dieselbe als auch in zwei einander berührende Flüssigkeiten.

573 Abweichend von den bisher mitgetheilten Theorieen ist die Theorie von Gmelin [1]). Entsprechend der §. 424 ausgeführten Theorie von Fechner hat der elektropositive Bestandtheil eines Elektrolytes (Wasserstoff im Wasser) einen Theil seiner negativen, der elektronegative (Sauerstoff) einen Theil seiner positiven Elektricität bei der Verbindung (zu Wasser) unter Wärme- und Lichtentwickelung verloren. Kommt nun z. B. Zink mit saurem Wasser in Berührung, so hat es grössere Verwandtschaft zum Sauerstoff, als der Wasserstoff; die zunächstliegenden Molecüle des Wassers richten sich, ähnlich wie bei der Elektrolyse, mit ihren Sauerstoffatomen gegen das Zink und wenden ihre Wasserstoffatome von demselben ab. Es soll sich nun das Zink mit dem Sauerstoff des nächstliegenden Wasseratoms verbinden und dadurch mit negativer Elektricität geladen werden, welche zum grössten Theil zum Wasserstoff des Wasseratoms übergeht und dasselbe in seinen natürlichen unelektrischen Zustand, wie vor der Verbindung, versetzt. Da indess der zwischen Zink und Wasserstoff liegende Sauerstoff diesen Uebergang erschwert, so zeigt das Zink am Elektroskop noch eine schwache negative Ladung; der Wasserstoff erhält nicht ganz die genügende Menge negativer Elektricität und entzieht sie deshalb dem Wasser, welches mithin eine schwache positive Ladung zeigt. Dies soll der rein chemische Process bei der Lösung des Zinks sein, bei welchem also kein galvanischer Strom aufträte.

Ein unabhängig vom Zink in das Wasser gestelltes Metall (Kupfer), welches geringere Affinität zum Sauerstoff hat, soll sich ebenso wie das Zink verhalten. Auch ihm würden sich die Sauerstoffatome der zunächst liegenden Wassertheilchen zukehren, so dass an einer, zwischen beiden Metallen liegenden Stelle der Flüssigkeit zwei Wasserstoffatome aneinanderstiessen. Wird das Zink mit dem Kupfer metallisch verbunden, so geht die negative Elektricität des ersteren zum grössten Theil zu letzterem, welches schwächer negativ erregt ist, und zieht daselbst den Wasserstoff des nächstliegenden Wasseratoms an, so dass sich nun alle Wassertheilchen mit ihrem Wasserstoffatom dem Kupfer zukehren, und endlich der Wasserstoff des Wassers am Kupfer selbst entweicht. Die so eingeleitete

---

[1]) L. Gmelin, Lehrbuch der Chemie 5. Aufl. Bd. I, S. 315. 1852*; auch Pogg. Ann. Bd. XLIV, S. 1. 1838*.

chemisch-galvanische Zersetzung dauert dann fort, wie wir §. 421 a. ausgeführt haben. Der galvanische Strom soll also nur in Folge des Widerstandes entstehen, der dem Uebergang der geringen, im Zink zurückbleibenden negativen Elektricität zum Wasserstoff des benachbarten Wasseratoms entgegensteht; eine sehr wenig wahrscheinliche Annahme. Mit dem Wachsen der galvanisch-chemischen Thätigkeit nimmt daher die rein chemische an der Oberfläche des Zinks ab. — Bei Anwendung von reinem Wasser findet die Oxydation wegen Bildung von Oxyd langsamer statt, als bei Anwendung von verdünnter Säure, die das gebildete Oxyd löst und prädisponirend wirkt. Daher geht bei letzterer in derselben Zeit mehr Elektricität vom Zink zum Kupfer; indess nimmt dadurch die „Spannung" nicht zu, da diese von der Menge der negativen Elektricität abhängt, die nicht vom Zink zum Wasserstoff übergeht. Eben diese Spannung hängt dann auch von der Differenz der Affinitäten des Zinks und Kupfers zum Sauerstoff ab. — Aehnlich wie diese Metalle verhalten sich andere Metalle, die zum elektronegativen Bestandtheil der erregenden Flüssigkeit ungleiche Verwandtschaft haben. Auch ein Superoxyd giebt, mit einem Metall combinirt, in einem Elektrolyt Ströme, indem es an den letzteren Sauerstoff abtritt, der zuletzt zum zweiten Metall gelangt. Das reducirte Oxyd nimmt aus diesem Metall durch den verbindenden Drath die ihm bei seiner Verbindung zu Superoxyd entschwundene negative Elektricität auf, und diese negative Elektricität erhält das Metall entweder durch chemische Einwirkung der Flüssigkeit, z. B. Oxydation, wieder, oder dadurch, dass die Flüssigkeit bei der Aufnahme des Sauerstoffes des Superoxydes freie negative Elektricität erhält. — Die Zunahme der Spannung in der offenen und der Stromintensität in der geschlossenen vielpaarigen Säule erklärt sich dann einfach durch Addition der Wirkungen. Sind in zwei Elementen $Z'K'$ und $Z''K''$ die Platten K' und Z'' verbunden, so verbindet sich die positive Elektricität von K' mit der negativen von Z'', so dass beide unelektrisch werden. Da nun die Spannungsdifferenz zwischen Z' und K', sowie Z'' und K'', constant bleibt, so nehmen jetzt Z' und K'' die doppelten Elektricitätsmengen an wie vorher, während sich durch Z'' und K' noch einmal ebenso grosse Elektricitätsmengen wie vorher ausgleichen u. s. w.

574 Während in den bisher behandelten Theorieen, wenigstens für die Bildung eines galvanischen Stromes, die Anwesenheit eines Elektrolyten meist stillschweigend als nothwendig vorausgesetzt wurde, sind namentlich Becquerel und Matteucci genauer auf diese Frage eingegangen. Nach Becquerel [1]) soll die Anwesenheit eines Elektrolyten zur Elektricitätserregung nicht nöthig sein. Es soll bei allen chemischen Actionen Elektricitätsentwickelung eintreten. Zuerst soll jede [illegible]

[1]) Becquerel, Traité T. VI, p. 333. 1840*; Compt. rend. T. XXVIII 1849*; T. XXXVIII, p. 758. 1854*.

bindung die Ursache einer Elektricitätserregung sein, so z. B. die Verbindung der Säuren und Alkalien in der Säure-Alkali-Kette. Bei Berührung zweier Säuren soll sich aus diesem Grunde stets die oxydirendere mit positiver Elektricität laden; ebenso bei Berührung zweier Salzlösungen diejenige, welche die oxydirende Säure enthält (Lösungen von Nitraten und Sulfaten). Bei den Zersetzungen sollte gerade die umgekehrte Elektricitätsentwickelung, wie bei den Verbindungen eintreten; dagegen sollte bei Zersetzungen durch doppelte Wahlverwandtschaft keine Elektricität erregt werden. Auch bei der Verbindung einfacher Körper, z. B. bei der Verbrennung, soll stets Elektricität auftreten, und zwar soll sich der verbrennende Körper negativ laden. Ebenso würde auch bei der Verbindung von Metallen mit Chlor, Brom, Jod eine negative Ladung der ersteren zu erwarten sein. — Der galvanische Strom sollte unmittelbar eine Folge der bei diesen Processen stattfindenden Elektricitätsentwickelungen sein. Nur wenn z. B. der eine in eine Verbindung eingehende Körper, wie in dem letzten Beispiel, ein Nichtleiter ist, so soll kein Strom entstehen können.

Gegen diese Ansichten wendet Matteucci [1]) ein, dass bei Verbrennung von reiner Kohle oder Zink in Luft oder Sauerstoff, von Kupfer, Zinn, Antimon, Zink in Chlor die verbrennenden Körper einen mit ihnen verbundenen Condensator nicht laden; dass ebensowenig beim Erhitzen von Silberoxyd, Bleisuperoxyd, Goldchlorid in einem mit einem Condensator verbundenen Platintiegel eine Ladung des letzteren wahrzunehmen ist, so dass also weder eine directe Verbindung noch eine Zersetzung Elektricität hervorruft. — Indess könnten diese Resultate auch nur dadurch bedingt sein, dass die Elektricität des bei der Verbrennung und Zersetzung fortgehenden Gases nicht abgeleitet wurde. Wenigstens erhielt Gaugain [2]) beim Verbrennen einer mit dem Condensator verbundenen Kohle in Sauerstoff, bei der Matteucci keine Ladung des Condensators wahrnahm, stets eine solche, als über der Kohle eine zur Erde abgeleitete Platinspirale angebracht wurde. — Wenn ferner Matteucci ein Element aus einer Platinplatte in Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd und einer Platte von Kupfer, Wismuth, Zinn oder Quecksilber in Lösung von schwefelsaurem Kali zusammensetzte und keine Zunahme der Stromintensität bemerkte, als er in die letztere Lösung Chlor, Brom oder Jod einführte, obgleich sich das elektropositive Metall schneller löste, so ist dies auch kein Gegenbeweis gegen die Elektricitätserregung bei der Verbindung der Salzbildner mit den Metallen, da hier diese chemische Action mit der Bildung des galvanischen Stromes selbst nicht in unmittelbarem Zusammenhange steht. An der Platinplatte verstärken die Salzbildner den Strom durch Aufhebung der Polarisation. — Matteucci will nach seinen Versuchen im Ge-

---

[1]) Matteucci, Ann. de Chim. et de Phys. [3] T. X, p. 78. 1844*; T. XVI, p. 257. 1846*; T. XXXIV, p. 281. 1852*; Compt. rend. T. XXXIX, p. 258. 1854*. — [2]) Gaugain, Compt. rend. T. XXXVIII, p. 731. 1854*.

gensatz zu Becquerel, dass nur dann eine Elektricitätserregung eintrete, wenn ein Elektrolyt zersetzt wird und sich ein Ion desselben ausscheidet. — So soll z. B. beim Einschütten von Chlorwasserstoffsäure in einen mit dem Elektroskop verbundenen Eisentiegel sogleich eine negative Ladung desselben erfolgen, und eine in den entweichenden Dampf gehaltene Platinplatte sich positiv laden. Ebenso soll sich ein Platintiegel, in dem sich ein Stückchen Kalium befindet, beim Aufschütten von Wasser negativ laden. Ebenso soll stets, wenn sich der elektronegative Bestandtheil des Elektrolytes, Chlor oder Sauerstoff, mit dem Metall im Tiegel verbindet, das letztere sich negativ laden.

Ein galvanischer Strom soll hierbei stets entstehen, wenn die Elemente eines Elektrolytes durch die Affinität der einen oder beider Elektroden der Kette gegen dieselben von einander getrennt werden. Wird diese Affinität vermehrt, so soll die elektromotorische Kraft des Elements wachsen. Dies soll nach Matteucci z. B. eintreten, wenn die Lösung an der elektronegativen Erregerplatte der Kette mit Chlor u. s. w. gesättigt wird, und dadurch eine Affinität derselben gegen den Wasserstoff des Wassers erzeugt wird. Die bei der Verbrennung von Kohle u. s. w. erzeugten Elektricitätsentwickelungen will Matteucci [1]) alle auf einen Gehalt derselben an Wasser zurückführen, welches bei der Verbrennung verdunstet und nun zwischen der Kohle und dem über ihr befindlichen ableitenden Drath zersetzt wird; eine Annahme, die indess doch noch genauer geprüft werden müsste, da wir doch nicht wissen, welche Rolle die Temperaturerhöhung bei den Verbrennungsprocessen spielt.

Zur Beurtheilung, ob die Theorie der Elektricitätserregung von Becquerel oder von Matteucci mehr der Wirklichkeit entspricht, erscheint es wichtig, einen entscheidenden Versuch zu besitzen, welcher zeigt, ob wirklich bei der Verbindung einfacher Körper Elektricität frei wird. Bringt man aber in Quecksilber einen Platinstreifen und einen Streifen von Zink oder Blei oder Legirungen von Zink, Zinn oder Blei, welche mit den Leitungsdräthen eines Galvanometers verbunden sind, so erhält man nach Moser [2]) einen Strom, während jene Metalle sich amalgamiren, der durch die Berührungsstelle vom Quecksilber zum amalgamirten Metall geht. Findet keine Amalgamation statt, z. B. bei Anwendung von Kupfer, so zeigt sich auch kein Strom. Ist das Quecksilber stark mit Zink verunreinigt, so kehrt sich die Stromesrichtung bei wiederholtem Einsenken von Zink um. — Eine weitere Ausführung dieser Versuche wäre wünschenswerth. Man hätte bei derselben namentlich darauf Rücksicht zu nehmen, dass auch die durch die Amalgamation bedingten Temperaturänderungen Thermoströme zwischen den Metallen und dem Quecksilber erregen könnten.

---

[1]) Matteucci, a. a. O. — [2]) Moser, Dove's Repertorium Bd. II, S. 117. 1838.

Gegen die bisher mitgetheilten chemischen Theorieen [1]), nach denen
·r chemische Angriff der einander berührenden Stoffe die erste Ursache
·r Elektricitätserregung beim Contact ist, sind von den Anhängern der
ontacttheorie gewichtige Gründe aufgestellt worden.

Wir wollen hier nicht die vielen kritischen Untersuchungen besprechen,
elche diesen oder jenen einzelnen Versuch der Anhänger der chemischen
heorie widerlegen sollten, sondern nur die entscheidendsten Gründe an-
ihren [2]). Zunächst ist es durchaus nicht begründet, dass die elektromo-
orische Kraft proportional der Intensität der chemischen Action ist.
echner [3]) verband z. B. bei seinem sogenannten *experimentum crucis*
inf mit Wasser und fünf mit verdünnter Salzsäure geladene Kupfer-
inkelemente gegen einander. Ein in den Schliessungskreis eingefügtes
alvanometer zeigte kaum einen Strom an, obgleich in den Elementen
ie Einwirkung auf das Zink äusserst verschieden war. Dasselbe Resul-
it erhielt Fechner auch bei Anwendung eines grossen und kleinen Ele-
entes, was sich übrigens auch unmittelbar aus dem Ohm'schen Gesetz
giebt. — Auch Pfaff [4]) fand, dass ein Grove'sches Element, in
lchem das Zink mit Zinkvitriollösung umgeben ist, stärker wirkt als
n gleiches Element mit verdünnter Schwefelsäure, obgleich im letzteren
lle der Angriff viel stärker ist. Dass ferner in der Säure-Alkali-Kette
e Verbindung der Säure und des Alkalis nicht die Ursache der Strom-
ldung ist, folgt aus den Versuchen §§. 61, 260 und 261, nach denen
gewissen Fällen, wenn sich dieselben in äquivalenten Mengen finden,
in Strom auftritt, und ebenso aus dem §. 62 angeführten Versuche,
ss die elektromotorische Kraft bei Zwischenschaltung von Salpeter-

---

[1]) Eine zwischen der Contact- und chemischen Theorie stehende Theorie ist von
H. B. Karsten (Ueber Contactelektricität, Schreiben an A. v. Humboldt, Berlin
36*) aufgestellt worden. Wir wollen hier nur ihre Grundzüge andeuten. In den
röhnlichen Flüssigkeiten sollen alle Metalle an ihren eingesenkten Stellen positiv
ktrisch werden und dadurch im Stande sein, die negative Elektricität der Flüssig-
t zu ihren, aus derselben herausragenden Theilen abzuleiten. Sind aber zwei Me-
e eingesenkt, die verschieden elektromotorisch wirken, so soll der schwächere
ktromotor (Kupfer) die negative Elektricität der Flüssigkeit annehmen, der andere
rkere (Zink) bleibt positiv. Ersterer kann daher die positive Elektricität der Flüssig-
t, letzterer die negative Elektricität derselben anziehen. Dies sind indess durchaus
egründete Hypothesen. Sind beide Metalle verbunden, so entsteht ein Strom
ischen ihnen, der durch die im gleichen (?) Sinne wirkende elektromotorische Kraft
ischen den Metallen verstärkt werden soll. In der Flüssigkeit soll keine Ausgleichung
Elektricitäten stattfinden, sondern dieselben sollen nur als Erreger wirken. Im
gentheil, wenn sie besser leiten, wie z. B. Quecksilber, so soll die Thätigkeit der
tte vermindert werden, weil dann die Elektricitäten sich durch die Flüssigkeit ver-
en. Auch diese Annahme ist nicht richtig (vergl. §. 113). Ueber die weiteren, eben-
ls meist nicht gegründeten Versuche von Karsten (Einschaltung von Elementen mit
ei gleichen Metallelektroden in den Schliessungskreis, bei denen überdies die damals
ch nicht gehörig gekannten Polarisationserscheinungen auftreten), siehe auch die Kritik
Pfaff in dessen Revision S. 139 u. flgde. 1837*. — [2]) Vergl. namentlich Pfaff,
vision; und Parallele der chemischen und Contacttheorie 1845; auch Poulsen, ver-
idigt die Contacttheorie u. s. f. Dissertation, Heidelberg 1845*. — [3]) Fechner,
gg. Ann. Bd. XLII, S. 509. 1837* (ebendaselbst Widerlegung einiger unrichtig an-
tellter Versuche von de la Rive, nach denen z. B. Kalium, nur wenn es oxydirt
rd, einen Condensator laden kann u. s. f.). — [4]) Pfaff, Pogg. Ann. Bd. LIII, S. 306. 1841*.

lösung zwischen die Kalilauge und Salpetersäure in gleicher Weise auftritt. dieselbe [1]).

576 itzen oft Elemente, in denen die chemische Action der völlig dieselbe ist, sehr verschiedene elektromotorische Kräfte, so namentlich die von **Poggendorff** untersuchten Combinationen verschiedener negativer Metalle mit demselben positiven Metall in einer Flüssigkeit und manche ähnliche Ketten mit zwei Flüssigkeiten, z. B. die Ketten Zink, verdünnte Schwefelsäure, Chromsäure, Platin oder Kohle (§. 247). In anderen Fällen ist das stärker angegriffene Metall statt elektro-positiv, elektro-negativ; wie wir solche Beispiele aus §. 63 entnehmen können. Wollte man in diesen Fällen die obigen Theorieen beibehalten, so müsste man die früher von **de la Rive** aufgestellte, aber durch nichts motivirte Annahme des Rückströmens der Elektricitäten durch die Contactstellen und der ungleichen Widerstände für die in entgegengesetzten Richtungen circulirenden Ströme in demselben Schliessungskreise machen.

Ferner zeigen sich oft Ströme zwischen Elektroden, welche gar nicht von der erregenden Flüssigkeit angegriffen werden. — Die von **de la Rive** und **Faraday** beigebrachten Beweise des Gegentheils sind hierfür nicht maassgebend, da meist die im ersten Moment der Schliessung auftretenden Ströme durch die sogleich gebildete Polarisation auf Null reducirt werden, wie auch **Faraday** öfters eine solche Abnahme beobachtet hat. So entstehen Ströme zwischen Superoxyden, z. B. Mangansuperoxyd oder Bleisuperoxyd, welche etwa auf elektrolytischem Wege auf Platinplatten niedergeschlagen sind, und Platin oder anderen Metallen in concentrirter Salpetersäure. Erstere sind hierbei ausnehmend negativ. Freilich hat man auch hier sehr schwache Einwirkungen der Flüssigkeiten auf das Superoxyd angenommen (**de la Rive** l. c.) und die Ströme namentlich verstärkt gefunden bei Anwendung reducirender Lösungen, z. B. von Kalilauge mit Alkohol [2]); indess beruht diese Verstärkung auf der Verzehrung des sich auf der Metallplatte abscheidenden polarisirenden Sauerstoffs. In concentrirter Salpetersäure dürfte man kaum solche Einwirkung annehmen. — Ferner ist chemisch reines, auf galvanischem Wege niedergeschlagenes Zink in verdünnter Schwefelsäure so gut wie indifferent; es wird auch in längerer Zeit nicht von derselben angegriffen. Nichtsdestoweniger verhält es sich in der Kette gegen Kupfer elektropositiv. Das gleiche Verhalten zeigt amalgamirtes Zink, welches sogar positiv gegen gewöhnliches Zink ist, obgleich es nicht, letzteres aber stark angegriffen wird.

---

[1]) Dass die Versuche von **Wüllner** (§. 60) nicht entscheidend sind für die Annahme, dass die Richtung des Stromes durch die Richtung der stärksten chemischen Action bedingt sei, haben wir schon l. c. erwähnt; vergl. auch die Polemik zwischen **Henrici** und **Wüllner**, Pogg. Ann. Bd. CXI, S. 136 u. S. 630. 1860*. — [2]) *Faraday*, Exp. Res. Ser. XVII, §. 2042. 1840*.

Ganz unzweideutig sprechen in dieser Beziehung die Erscheinungen in der Gassäule. Wird in Wasser eine reine und eine mit Wasserstoff beladene Platinplatte eingesenkt, so können wir gewiss nicht annehmen, dass der Wasserstoff auf das Wasser oder das Platin für sich schon wirklich chemisch einwirkt, und doch erhält man einen Strom; die mit Wasserstoff beladene Platinplatte ist stark positiv. — Die analogen Resultate erhält man bei Anwendung anderer Gase.

Wir haben erwähnt, dass, wenn wir zu der mit Wasserstoff beladenen Platte eine zweite mit Sauerstoff umgebene in das Wasser senken, der Strom stärker wird. Man hat wohl vermuthet, dass hier die directe Verbindung beider Gase bei ihrer Mischung im Wasser den Strom erzeuge. Obiger Versuch zeigt indess, dass dies der Grund der Stromerzeugung nicht sein kann [1]).

Wollten wir die Ströme bei der Anwendung von Gasen nur auf die directe chemische Einwirkung der Gase auf die mit ihnen umgebenen Elektroden schieben, so würden wir oft ganz falsche Resultate erhalten. So geht der Strom zwischen einer in Chlorwasser befindlichen oder nur mit Chlor beladenen Platinplatte und einer in reinem Wasser befindlichen reinen Platinplatte durch das Wasser von letzterer zu ersterer. Würde die Strombildung auf die Einwirkung des Chlors auf das Platin zurückzuführen sein, so sollte nach den älteren Theorieen der Strom gerade die entgegengesetzte Richtung haben. So steigert auch die Beimischung von Chlor, Jod u. s. f. zur erregenden Flüssigkeit eines einfachen Elementes, z. B. Zink, verdünnte Schwefelsäure, Platin, nicht direct durch den Angriff des Platins die elektromotorische Kraft, sondern indirect, indem die Polarisation des Platins durch Wasserstoff aufgehoben, event. dafür eine Polarisation durch Chlor gesetzt wird. — Aehnliche Beispiele könnten wir noch manche anführen.

Wegen dieser Gründe sind die Theorieen unbedingt zu verlassen, nach denen ein chemischer Angriff auch schon vor Schliessung der Kette zur Elektricitätserregung in derselben nöthig sein soll.

Schönbein [2]) hat deshalb eine andere elektrochemische Theorie aufgestellt, welche sich besser der Erfahrung anschliesst und der auch wir 577

---

[1]) Ungeachtet dieser Resultate suchen Becquerel und E. Becquerel auch noch in ihrem im Jahre 1855 erschienenen Traité d'électricité (en 3 vol.) Vol. I, p. 183 u. flgde.* den Hauptgrund der Elektricitätserregung in dem directen chemischen Angriff; in der Gassäule, z. B. in der Verbindung des Wasserstoffs und des im Wasser aufgelösten Sauerstoffs, in der Alkali-Säure-Kette trotz der §. 61 citirten Versuche, in der Verbindung dieser beiden Stoffe; in einer Kette, bestehend aus einem glühenden Platintiegel, in welchem man Salpeter geschmolzen hat, und in den man ein Stück Kohle einsenkt, welche ebenso, wie der Tiegel mit dem Galvanometer verbunden ist, in der lebhaften Verbrennung der Kohle u. s. f. — Andere Einwände gegen die bisher mitgetheilten chemischen Theorieen, wie z. B. dass sie die Zunahme der Spannung in der Säule nicht erklären, sind nicht gerechtfertigt, da sich dieselbe ganz unabhängig von dem Ort und dem Grund der Elektricitätserregung an den Contactstellen der heterogenen Körper in der Säule ableiten lässt. — [2]) Schönbein, Beiträge zur physikal. Chemie: Ueber die Ursache der hydroelektrischen Ströme. Basel 1844*; Pogg. Ann. Bd. XLIII, S. 229. 1838* (vergl. auch Bd. XLIV, S. 59. 1838*); Bd. LXXVIII, S. 289. 1849*.

in unseren Ableitungen §. 34 wenigstens bis zu einem gewissen Grade gefolgt sind. Wir wollen dieselbe an einem Beispiel erläutern. Befindet sich eine Platte von chemisch reinem Zink in Wasser, so findet eine „Tendenz zur chemischen Verbindung“ und dadurch eine Störung des chemischen und elektrischen Gleichgewichtes statt. Das Zink übt eine chemische Anziehung auf den mit negativer Elektricität beladenen Sauerstoff des Wassers aus, so dass sich dieser dem Zink zukehrt. Hierdurch wird die positive Elektricität der dem Wasser zunächst liegenden Stellen des Zinks durch die negative des Sauerstoffs gebunden, und die negative Elektricität jener Stellen begiebt sich nach den aus der Flüssigkeit herausragenden Stellen des Zinks. Der dem Zink abgekehrte Wasserstoff des Wassertheilchen ist mit positiver Elektricität geladen; dadurch wird auch das folgende Wassertheilchen wie das erste gelagert u. s. f., ganz wie wir dies bei der Theorie der Elektrolyse besprochen haben. Eine chemische Verbindung des Sauerstoffs mit dem Zink und eine Abscheidung des Wasserstoffs tritt noch nicht ein, ebensowenig wie eine weitere Bewegung der Elektricitäten. Dieselben haben nur andere **statische** Gleichgewichtslagen, als vor dem Contact des Zinks mit dem Wasser angenommen. Wird nun am Ende der „polarisirten“ Wassersäule eine Metallplatte *M* eingesenkt, welche vorläufig gar keine chemische Anziehung gegen das eine oder andere Element des Wassers ausüben möge, so bindet die positive Elektricität des letzten Wasserstoffatoms die negative Elektricität der ihr zunächst liegenden Theilchen des Metalls *M*, und die positive Elektricität desselben begiebt sich nach den aus dem Wasser herausragenden Stellen. Auch jetzt ist noch Alles im statischen Zustande. Verbinden wir aber *M* mit dem Zink, so vereint sich die freie positive Elektricität des ersteren mit der negativen des letzteren, ebenso die positive Elektricität der im Wasser befindlichen Stellen des Zinks mit der negativen des benachbarten Sauerstoffatoms, welches sich zugleich mit dem Zink zu Zinkoxyd verbindet; ferner die positive Elektricität des ersten Wasserstoffatoms mit der negativen des benachbarten Sauerstoffatoms des zweiten Wassertheilchens u. s. w., bis zuletzt die positive Elektricität des letzten Wasserstoffatoms sich mit der negativen der benachbarten Theile des Metalls *M* verbindet, und so der Wasserstoff daselbst im unelektrischen Zustande frei wird. Sogleich lagern sich die neugebildeten Wasseratome durch die Wirkung des Zinks wieder um, und der Process beginnt von Neuem. Es ist also im Wasser der Vorgang ganz derselbe, wie bei der Elektrolyse. Während der Strom selbst circulirt, ist ein chemischer Process wirklich in Thätigkeit. — Denken wir uns das Zink durch eine mit Wasserstoff beladene Platinplatte ersetzt, so müsste der Wasserstoff unter Einfluss des Platins in einen eigenen erregten Zustand kommen, durch welchen er, ähnlich wie ein elektropositives Metall, polarisirend auf die Bestandtheile des Wassers einwirken könnte. — Verwenden wir statt des Zinks ein Superoxyd, so ist in diesem der Sauerstoff im erregten, ozonisirten Zustande; das Superoxyd wirkt daher auf den Wasserstoff des

assers gerade wie vorher das Zink auf den Sauerstoff, nur dass jetzt s Superoxyd an der Contactstelle mit dem Wasser negativ elektrisch ird. Ganz analog würde eine mit Chlor oder Ozon beladene Platinatte wirken. — Bei der Elektricitätserregung in einer aus Platin, ecksilber und einem amalgamirbaren Metall bestehenden Säule würde enfalls eine ganz analoge Vertheilung der Elektricitäten durch die emische Anziehung des letzteren Metalls gegen das Quecksilber eineten können. Aehnliche Betrachtungen könnte man in anderen Fällen stellen.

Befindet sich auf der der erregenden Elektrode (Zink, Superoxyd) genüber liegenden Seite, statt eines indifferenten Körpers *M*, eine zweite lektrode, welche eine chemische Anziehung gegen das eine oder andere lement des Elektrolytes ausübt, so addirt oder subtrahirt sich die polarirende Wirkung derselben zu der der ersteren; die elektromotorische raft wird kleiner oder grösser, je nachdem beide Elektroden auf daselbe oder jede auf ein anderes Ion des Elektrolytes wirken.

Wir können annehmen, dass analoge Aenderungen der Molecüle des lektrolytes auch zwischen zwei Elektroden eintreten können, welche war eine ungleiche Anziehung gegen die Ionen desselben ausüben, aber ch doch nicht mit denselben chemisch verbinden können. Dann würde ei metallischer Verbindung der Elektroden gleichfalls ein momentaner rom die Vereinigung der in ihnen frei gewordenen Elektricitäten veritteln, und zugleich eine Abscheidung der den Elektroden anliegenden nen des Elektrolytes eintreten. Dieser Strom kann aber nicht andauern, eben die Anziehung der Elektroden die abgeschiedenen Ionen an nen festhält. Es kann demnach keine Annäherung neuer Molecüle des lektrolytes an dieselben eintreten, und so fällt jene Anziehung, d. h. r Grund der elektrischen Vertheilung fort. Die Ionen an den Elekoden bringen dann eine Polarisation derselben hervor, welche die urrüngliche elektromotorische Kraft aufhebt. Solche Ursachen könnten B. die kurze Zeit andauernder Ströme zwischen passivem Eisen und atin in Säuren erklären, wobei ersteres als elektropositives Metall ent [1].

---

[1]) Eine ähnliche Lagerung der Theile des Elektrolytes durch die „Tendenz zur emischen Verbindung" hat schon Pohl *) angenommen, aber fälschlich hierbei die etalle in zwei Classen getheilt, von denen die einen in den Flüssigkeiten positiv lber, Kupfer), die anderen negativ (Zink u. s. f.) erregt werden sollten. Berührt an die beiden Elektroden ausser der Flüssigkeit, so soll seltsamer Weise die durch ihren etallcontact erzeugte Elektrisirung, welche der durch Berührung mit den Flüssigkeiten wirkten entgegengesetzt ist, eben durch diesen Gegensatz einen Reiz hervorrufen, elcher nun den Strom in der der letzteren Erregung entsprechenden Richtung erugt. — Auch Faraday **) bemerkt schon gelegentlich, dass bei Anwendung von nalgamirtem Zink keine directe Einwirkung der Säure auf dasselbe wahrzunehmen , obgleich dabei doch ein solcher elektrischer Zustand herbeigeführt wird, dass ein rom entsteht, wenn ein Weg für denselben offen ist, so z. B., wenn ein mit dem nk verbundener Platindrath gleichzeitig in die Säure eingetaucht ist.

) Pohl, Process der galvan. Kette S. 42 u. A. Leipzig 1826. — **) Faraday, p. Res. Ser. VIII, §. 949 und §. 1000. 1834*.

578 Schönbein macht hierbei noch eine zweite Hypothese, nach der auch in den einzelnen Molecülen der metallischen Leiter eine Polarisation der Theilchen stattfindet. So würde z. B. in einem einfachen Element Zink-Wasser-Kupfer durch die Anziehung des Zinks gegen den Sauerstoff des Wassers nur in dem dem letzteren zunächst liegenden Molecül des Zinks die positive Elektricität durch die negative Elektricität des Sauerstoffs gebunden, die negative Elektricität des Zinkmolecüls aber zurückgestossen; diese bände die positive Elektricität des folgenden Molecüls, dessen negative Elektricität die positive des folgenden u. s. f., bis am Ende des Zinks freie negative Elektricität aufträte. In einer aus mehreren Elementen bestehenden galvanischen Säule würde sich in gleicher Weise die Vertheilung der Elektricitäten jedes Molecüls theils durch die Elektrolyte, theils durch die Metallelektroden aller übrigen Elemente hindurch fortsetzen, und so durch Addition der von allen Elementen ausgehenden Vertheilung die Zunahme der Spannung an den Enden der Säule mit der Zahl der Elemente sich erklären. Bei Verbindung der Elektroden eines Elementes oder der Endglieder der Säule durch einen metallischen Leiter, der auch durch einen Elektrolyt unterbrochen sein kann, würde sich dieselbe Polarisation durch den ganzen Schliessungskreis herstellen, und so der Strom in einer beständigen Vertheilung der Elektricitäten jedes Molecüls, sowohl im Elektrolyt wie in dem metallenen Leiter, und in einer Verbindung derselben mit den ungleichnamigen Elektricitäten der benachbarten Molecüle bestehen. Während dieser Process in den Metallen ein rein elektrischer wäre, würde er sich in den Elektrolyten noch mit einer abwechselnden Trennung und Wiedervereinigung ihrer entgegengesetzt elektrischen Ionen verbinden.

Diese letztere Hypothese führt das elektrische Verhalten aller Körper bei der Stromesleitung auf denselben Gesichtspunkt zurück. Wollten wir indess dieselbe auch nicht beibehalten, so folgt doch auch aus den §. 43 mitgetheilten Betrachtungen die Zunahme der Spannung an den Enden der Säule, indem sich die an den Elektroden jedes Elementes frei gewordenen Elektricitäten jedesmal durch Leitung über die folgenden Elemente verbreiten. —

579 Die Theorie von Schönbein hat den Vorzug, dass sie in sehr vielen Fällen nach der Betrachtung der chemischen Beziehungen des Elektrolytes zu den Elektroden in einem Elemente die Richtung des Stromes vorhersagen lässt, wie z. B. bei der Anwendung der Superoxyde, bei der von leicht oxydirbaren Substanzen, z. B. Zink, gegenüber weniger oxydirbaren Substanzen, oder in der Gassäule. Dabei ist stets darauf Rücksicht zu nehmen, dass die Gase durch Berührung mit den Elektroden in besondere allotropische Zustände versetzt werden können, durch welche sie mehr oder weniger energisch auf den Elektrolyt wirken. In ähnlicher Weise würde sich die ungleiche elektromotorische Kraft von Elementen mit derselben Flüssigkeit (Wasser) erklären, welche dieselbe

sitive Elektrode (Zink) und verschiedene negative Elektroden (Platin, upfer) haben. Wir hätten stets die Differenz der Anziehung beider lektroden gegen die Ionen des Elektrolytes zu beachten. — In der ule Zink, Schwefelsäure, Chromsäure, Platin oder Kohle könnten wir enfalls annehmen, dass die Kohle gegen das Chromoxyd der Chromure eine stärkere Anziehung ausübte, als das Platin, und sich so bei wendung der ersteren eine grössere elektromotorische Kraft ergäbe.

Es ist nicht zu leugnen, dass wir die chemischen Anziehungen in r Kette durchaus noch nicht in allen Fällen übersehen können. Dazu lt uns namentlich die Kenntniss der eben berührten allotropisirenden nflüsse, sei es der Metalle, sei es des Elektrolytes selbst auf die den steren zugewandten Ionen des letzteren, oder bei Berührung zweier ektrolyte der sich einander zukehrenden Ionen derselben unter einander. dess ist hier doch ein Weg gebahnt, auf dem die Forschung weitere ortschritte versuchen kann[1]).

580 In unserer §. 34 aufgestellten Theorie der Elektricitätserregung der Kette sind wir den Ansichten Schönbein's gefolgt, so weit ese (chemische) Elektricitätserregung einen dauernden Strom in dem hliessungskreise erzeugte. Wir hatten dieselbe ebenfalls auf eine

---

[1]) Vergl. ferner Marié Davy, Cosmos T. XV, p. 567. 1859*. Auch Peltier st. III, Nro. 133) sieht den Strom als Folge der chemischen Wirkung, die Spannungscheinungen als Folge der Berührung heterogener Körper an und Majocchi (Annali fisica di Milano. T. XVI, p. 120, T. XIX, p. 166, T. XX, p. 3; Phil. Mag. l. XXX, p. 97) spricht dieselben Ansichten aus und sucht durch manche, nicht mer ganz gerechtfertigte Versuche zu beweisen, dass bei einseitig gerichteter chemiier Wirkung in einem Schliessungskreise nur bei gleichzeitigem Auftreten einer ntactkraft oder Adhäsionskraft, katalytischen oder elektromotorischen Kraft ein Strom steht. Vergl. auch Zantedeschi, Archives de l'El. T. III, p. 147; Buff, Zusammenng der neueren Elektricitätslehre mit der Contacttheorie, Naturf. Vers. in Mainz; üller, Fortschritte S. 237, 1849*; Henrici über die Elektricität der galvan. Kette, d Gaugain, Ann. de Chim. et de Phys. [4] T. VI, p. 41. 1865*. (Wiederholung r Hauptpunkte der im Text gegebenen Theorie.)

Nobili (Bibl. univ. de Genève T. XXXVII, p. 118. 1828*) glaubte alle galvachen Ströme als thermoelektrische ansehen zu können, da er solche Ströme auch im Einsenken zweier ungleich erwärmter Platinelektroden in Wasser beobachtet tte. Er bildete die Elektroden von Zink und Kupfer in einem einfachen, mit rdünnter Säure geladenen Element aus zwei parallelen Blechen, welche in der Mitte s einander gebogen und an ihren Rändern ringsum verlöthet waren. In den inneren hlraum der Platten, sowie in die Säure wurden Thermometer eingesetzt. Das Thermeter am Zink zeigte die höchste, das in der Säure eine mittlere, dass im Kupfer niedrigste Temperatur. Die Wärmeentwickelung am Zink, welche nur an der mit r Flüssigkeit in Berührung stehenden Oberfläche desselben eintritt, ist demnach sehr deutend, und sie sollte direct den Strom als einen Thermostrom erzeugen. Ebenso lte die Wärmeentwickelung beim Contact zweier Flüssigkeiten die galvanischen röme als directe Thermoströme hervorrufen. Diese Annahmen sind indess nicht htig, da gerade die local an der Zinkplatte und an der Contactstelle zweier Flüssigiten erzeugte Wärme durch secundäre, für die Strombildung selbst nicht wirksame emische Processe hervorgerufen wird, die für die Strombildung selbst nöthige Wärme h aber im ganzen Schliessungskreise im Verhältniss der Widerstände vertheilt. teressant ist es indess, dass Nobili gewissermaassen die Beziehungen zwischen dem ermischen Aequivalent der chemischen Actionen in der Kette und ihrer elektromorischen Kraft geahnt hat.

ungleich starke polare Anziehung der Bestandtheile des chemisch zersetzbaren Körpers zurückgeführt. Neben dieser Elektricitätserregung hatten wir aber noch eine (mechanische) Erregung durch den Contact der heterogenen Körper als Ganzes statuirt, welche nach dem Gesetze der Spannungsreihe vor sich geht, indem die Körper als Ganzes die Elektricitäten etwa verschieden stark anziehen. Diese letztere Erregung hebt sich also in einem geschlossenen Kreise von verschiedenen Körpern, z. B. Metallen und Flüssigkeiten, auf. Wir haben §. 35 angeführt, dass der Verlust an Bewegung, welchen die nach dieser Theorie polarisirten Molecüle des Elektrolytes bei ihrer Abscheidung an den Erregerplatten der Kette erleiden, der Wärmemenge entspricht, die im Schliessungskreise während der Zersetzung eines Aequivalentes des Elektrolytes entwickelt wird, und dass diese Wärmemenge der elektromotorischen Kraft entspricht.

Es ist indess wohl zu beachten, dass nicht direct das Arbeitsäquivalent der ganzen, an der Contactstelle der heterogenen Körper auftretenden chemischen Action als Maass für die elektromotorische Kraft im geschlossenen Kreise anzusehen ist. Wenn z. B. in der Säure-Alkali-Kette von Becquerel diese beiden Stoffe sich verbinden, wenn in der Kette Platin, geschmolzener Salpeter, Kohle, die Kohle verbrennt, wenn in einem gewöhnlichen Element Kupfer, unreines Zink, verdünnte Schwefelsäure sich das Zink unter Bildung von Localströmen schnell auflöst, so wird ein grosser Theil der bei diesen chemischen Processen erzeugten Arbeit an Ort und Stelle in Wärme verwandelt und geht so für den gesammten Stromkreis verloren. Wir dürfen daher nur das Arbeitsäquivalent derjenigen chemischen Processe an der Contactstelle der heterogenen Körper berücksichtigen, welche den im Schliessungskreise selbst geleisteten chemischen Wirkungen, z. B. der Menge des in demselben zersetzten Wassers, äquivalent sind.

Es ist ferner zu bemerken, dass, wenn der elektrolytische Process in verschiedenen Ketten scheinbar ganz gleich verläuft, darum doch der der elektromotorischen Kraft entsprechende Antheil derselben sehr verschieden ausfallen kann. In den Ketten Zink, verdünnte Schwefelsäure, Chromsäure, Platin oder Kohle wird z. B. der äusserliche chemische Vorgang ganz gleich ausfallen, das Zink löst sich in der Schwefelsäure und die Chromsäure wird zu Chromoxyd reducirt; dennoch kann die Chromsäure an der Kohle eine andere Verdichtung haben, als an dem Platin, so dass der daselbst ausgeschiedene Wasserstoff bei der Reduction der Chromsäure verschiedene Wärmemengen produciren würde. Ebenso bestände bei zwei Gasketten, in denen z. B. Platin- oder Goldbleche mit Sauerstoff und Wasserstoff beladen sind, der äussere chemische Process direct stets in der Bildung von Wasser; da aber die Gase in verschiedener Dichtigkeit auf den Metallen angehäuft sind, so wird bei ihrer Verbindung mit den an den Metallen abgeschiedenen Gasen eine verschiedene Wärmemenge erzeugt; die elektromotorische Kraft ist verschieden. Aehnliches gilt, wenn z. B. ein Ion des Elektrolytes im gewöhnlichen

oder in einem allotropen Zustande (z. B. Sauerstoff) an dem einen Metall der Ketten abgeschieden wird und sich nun im letzteren Falle etwa erst in der Flüssigkeit in den gewöhnlichen Zustand umwandelt. Dieser Umwandelungsprocess ist von den eigentlichen, die elektromotorische Kraft bedingenden Vorgängen in der Kette unabhängig; die elektromotorischen Kräfte sind also bei äusserlich ganz gleichen Vorgängen verschieden. Solche Allotropisirungen könnten z. B. auch beim Chlor u. s. f. auftreten. — Auch wenn die an den Erregerplatten der Kette abgeschiedenen Ionen, z. B. der Wasserstoff in der Kette Zink, saures Wasser, Kupfer oder Platin u. s. f., von den letzteren Metallen verschieden stark verdichtet werden, was schon auf eine verschieden starke Anziehung hinweist, ist die Wärmeproduction verschieden, und entsprechend die elektromotorische Kraft.

Es ist sehr schwierig, in allen Fällen diese Vorgänge bis ins Einzelne zu verfolgen. Oft kann man sie bis zu einem gewissen Grade studiren, wenn man die Wärmeerzeugungen und Wärmeverluste an den verschiedenen Stellen der Ketten misst, und ihre Summe mit der der direct gemessenen elektromotorischen Kraft entsprechenden Wärmemenge vergleicht. — Wir werden auf diese Punkte zurück zu kommen haben, wenn wir die gleichzeitig in einem Schliessungskreise stattfindenden chemischen und thermischen Processe u. s. f. auf ein gemeinsames Maass reducirt haben (vgl. das Capitel Arbeitsleistungen des Stromes).

581

Nach dem Vorhergehenden würde sich der Unterschied der Contact- und chemischen Theorie jetzt nur noch in der Weise darstellen, dass erstere neben der Elektricitätserregung zwischen Körpern, welche chemische Beziehungen gegen einander ausüben, auch eine solche zwischen chemisch indifferenten Körpern annähme, die chemische Theorie dagegen die Elektricitätserregung auf den ersteren Fall beschränkte, und zugleich in der Störung des chemischen Gleichgewichtes die Ursache der Elektricitätserregung fände.

Wenn auch die Wirkung des Contactes chemisch indifferenter Körper, z. B der Metalle, wie man wohl früher glaubte, weder zur Theorie der Säule erforderlich ist, noch auch dadurch bewiesen ist, dass Ohm sein Gesetz daraus ableitete, welches auch ohne diese Annahme abzuleiten ist, und Fechner, welcher dieses Gesetz experimentell bestätigte, gleichfalls die Contacttheorie vertheidigte, so dürfte doch die Elektricitätserregung durch Metallcontact, wenigstens nach den jetzt vorliegenden Versuchen, nicht zu leugnen sein, selbst wenn die in quantitativer Beziehung zu erzielenden Resultate in dieser Beziehung wegen der Unmöglichkeit, die Oberflächen der einander berührenden Körper absolut rein zu erhalten, immer mit einer unvermeidlichen Unsicherheit behaftet sein möchten.

Durch diese Elektricitätserregung beim Contact würde sich auch die bei der Reibung heterogener Körper auftretende Elektricitätsentwickelung einfach erklären lassen, indem die an den jedesmaligen Berührungsstellen der

geriebenen Körper gebildeten Elektricitäten bei der Bewegung derselben
i führt würden, auf ihren Oberflächen verblieben, falls sie
d so auf andere Conductoren übertragen werden könnten [1].
der geschlossenen Kette die (mechanische) Elektricitäts-
e den Contact heterogener Massen aufhebt, haben wir
schon dargelegt.

582 Der m einer galvanischen Säule kann nach unseren Betrachtungen rtbestehen, wenn bei der Anordnung der Bestandtheile der Erregu üssigkeit die in ihnen befindlichen Elektricitäten sich gegenseitig ausgleichen, und dann die Bestandtheile sich mit den Elektroden vereinen können, um neuen Theilen der Erregungsflüssigkeit Platz zu machen, die sich wiederum polar stellen. — Bedürfen deshalb die bei der einmaligen Polarisation erregten täten eine gewisse Zeit, um sich in der Leitung auszugleichen, sich erst nach dieser Zeit von Neuem die Polarisation de m ilchen u. s. f. herstellen können. Die Intensität des Stromes, e Menge der zersetzten Erregerflüssigkeit und die gelöste Menge der ektroden ist zunächst also jener Zeit, d. h. dem Widerstande der ssung umgekehrt proportional. Ausserdem hängt sie von der tsmenge ab, mit der die polargestellten Molecüle der Ione rflüssigkeit geladen sind, d. h. von der elektromotorischen

Die galvanische K lie Quantität der erregten Elektricität bei einer gleichen lirect von dem Widerstand abhängt, den sie in der Schlie nterscheidet sich hierin wesentlich von der Elektrisirmas elcher durch eine äussere Kraft bestimmte Mengen der entgegengesetzten Elektricitäten in der Zeiteinheit producirt werden, auf leitenden Conductoren gesammelt werden und sich durch die Leiter ausgleichen, die die Conductoren verbinden. Wenn die Leiter nur so gut leiten, dass sich die erregten Elektricitäten während der Zeitdauer ihrer Erzeugung durch dieselben völlig ausgleichen, so muss die Intensität des Stromes, gemessen z. B. durch die Ablenkung einer Magnetnadel in einem Galvanometer, dessen Multiplicatordrath mit Kautschuk überzogen ist, in den Leitern unabhängig von ihrem Widerstand sein. Auch wenn die Elektricitäten vor ihrer Vereinigung erst in einer Leydner Flasche gesammelt werden, die sich in einzelnen Schlägen entladet, muss dasselbe auftreten, da die in einer gegebenen Zeit durch die Leiter sich entladenden Elektricitätsmengen stets den erzeugten gleich sein müssen. Nur muss, um dies nachzuweisen, die Nadel des Galvanometers im Verhältniss zu der Dauer und dem Zeitabstand zwischen den einzelnen Entladungen eine grosse Schwingungsdauer besitzen. Selbst bei Entladungen durch 3 bis 6^m lange feuchte Hanfschnüre zeigt sich dann dieses Resultat [2]).

[1]) Vergl. Buff, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXIV, S. 257. 1860*. — [2]) Vergl. Gauss, Resultate v. J. 1837, S. 13*; Poggendorff, Pogg. Ann. Bd. CXXXIV, S. 596. 1868*. Die übrige Literatur vergl. Riess, Reibungselektricität Bd. I, S. 469*.

III.

BEZIEHUNGEN

DES

GALVANISMUS

ZUR

WÄRME.



vereinen können, um neuen T
machen, die sich wiederum p
einmaligen Polarisation erre
in der Leitung auszuglei
Neuem die Polarisation
Die Intensität des Str
flüssigkeit und die g
Zeit, d. h. dem W
Ausserdem hängt
gestellten Molec
von der elektr

Die galv
tricität bei
hängt, der
lich von
bestim
produ
dur
die
r

Erstes Capitel.

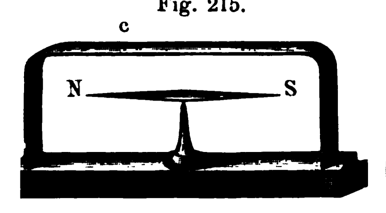
rzeugung galvanischer Ströme durch Wärme. Thermoströme.

I. Thermoströme zwischen zwei Metallen.

Allgemeine Resultate.

583 Bringt man einen Wismuthstab *ab*, Fig. 215, in metallische Be-hrung mit den beiden Enden eines Bügels von Kupferblech *acb* und ellt in das so geformte Viereck eine Magnetnadel *NS*, bringt sodann n ganzen Apparat in die Ebene des magnetischen Meridians, so dass e Magnetnadel sich gerade in dem Bügel befindet, so weicht dieselbe aus ihrer Lage, wenn man die Berührungsstelle *a* oder *b* erwärmt. Bezeichnet *N* den Nordpol der Nadel, so würde derselbe beim Erwärmen der Berührungsstelle *a* aus der Ebene des Papiers nach vorn, beim Erwärmen der Berührungsstelle *b* nach hinten hin abgelenkt. Diese Abeichung der Nadel zeigt an, dass sich beim Erwärmen der Löthstellen dem geschlossenen Kreise der zwei Metalle ein Strom bildet, der rch die erwärmte Berührungsstelle vom Wismuth zum Kupfer fliesst [1]). kältet man dagegen die eine der Berührungsstellen, so ist die Abeichung der Magnetnadel die entgegengesetzte wie vorher; es entsteht

Fig. 215.



[1]) Seebeck, Gilb. Ann. Bd. LXXIII, S. 115 u. 430. 1823*. Pogg. Ann. Bd. VI, 1, 133 u. 253. Die „thermomagnetischen" Ströme wurden bald nach Seeck's Entdeckung auch von Yelin, Gilb. Ann. Bd. LXXIII, S. 415*, und van ck, Gilb. Ann. Bd. LXXIII, S. 435* beobachtet.

Kraft.

Wir bezeichnen hierbei das Metall als thermoelektrisch p welchem durch die erwärmte Contactstelle der Strom hinflies also an einem Elektroskop positive Ladung zeigen würde (g wie bei dem Volta'schen Fundamentalversuche Zink positiv fer ist). So ist also bei dem beschriebenen Versuche Kupfer d elektrisch positive, Wismuth das thermoelektrisch negative M

Viel stärker zeigen sich die Thermoströme, wenn statt bügels ein Bügel von Antimon auf den Wismuthstab gelöthet

584 Macht man noch mehr Combinationen von verschiedene so lassen sie sich alle in die sogenannte thermoelektris ordnen, welche, von den thermoelektrisch negativen Körpern nach Seebeck (l. c.) folgende ist:

—	(Stickstoff-) Titan,	Molybdän,	Platin
Wismuth,	Messing,	Kupfer,	beit
Nickel,	Gold (90 Proc.),	Rhodium,	Cadmi
Kobalt,	Kupfer (käufl.),	Iridium,	Stahl,
Palladium,	Quecksilber,	Gold (rein),	Eisen,
Platin,	Blei,	Silber,	Arsen,
Uran,	Zinn,	Zink,	Antim
Kupfer (rein),	Platin,	Cementkupfer,	Tellur.
Mangan,	Chrom,	Wolfram,	+

Nach Hankel[1]) stellt sich die Reihe der Metalle wie fol

—	Quecksilber,	Kupferdrath,
Natrium,	Platin,	Zink,

Nach Versuchen von W. Thomson [1]) würde die Reihe mit Ein-hluss des Aluminiums sich ordnen (zwischen + 10 und 32° C.): — Wis-uth, Platin I, Aluminium, Zinn, Blei, Platin II, Kupfer, Platin III, Zink - s. f. + Platin I, II, III sind verschiedene Platindräthe.

Aehnliche Reihen sind noch mehrere angegeben worden [2]); sie stim-en aber nicht genau überein, da die Structur der Körper und geringe eimengungen, sowie auch die Grösse der Temperaturdifferenzen der Con-ctstellen auf ihre Stellung in der Reihe vom allergrössten Einfluss sind.

Es nehmen z. B. die verschiedenen Verbindungen des Eisens mit ohle verschiedene Stellen in derselben ein; so steht nach Seebeck lber Stahl hinter Zinn und Blei und einer bestimmten Sorte Kupfer ch der positiven Seite des Antimons; Roheisen vor denselben nach der gativen Seite des Wismuths. — Joule [3]) fand die Reihe der verschie-nen Eisensorten + Schmiedeeisen, Stahl, Kupfer (auch Bronce) [4]), Guss-sen. — Beim Erwärmen der Contactstelle von Eisen und Kupfer ent-hen daher je nach der Sorte des verwendeten Eisens entgegengesetzt richtete Ströme.

585 Die thermoelektrische Reihe hat noch eine weitere Bedeutung. Ver-raubt man z. B. mit den beiden Enden des Kupferdrathes eines Gal-nometers die Enden eines Antimonstabes (Fig 216) und erwärmt die e Contactstelle auf 50° C., während die andere auf 0° C. erhalten wird, so merkt man am Galvanometer einen bestimmten Ausschlag. Bringt man n zwischen den Antimonstab und den einen Kupferdrath einen Zinn-ab (Fig 217) und erwärmt jetzt die zwei Contactstellen zwischen An-mon und Zinn sowie Zinn und Kupfer auf 50° C., während man die Con-

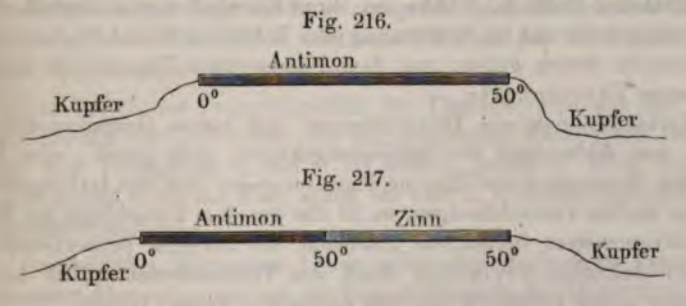


Fig. 216.

Fig. 217.

ctstelle des Kupferdrathes und Antimonstabes auf 0° C. erhält, so zeigt s Galvanometer denselben Ausschlag wie vorher (wenn die Vermehrung s Widerstandes durch den neu eingefügten Zinnstab gegen den des

[1]) Thomson, Report of the British Association 1855; Pogg. Ann. Bd. XCIX, 334. 1856*. (Nach Gore, Chem. Centralbl. 1856, S. 415*, steht Aluminium zwischen i und Zinn.) — [2]) Cumming, Annals of Phil. Sept. 1823, S. 177; Schweigg. J. . XL, S. 317* u. Andere. — [3]) Joule, Phil. Mag. [4] Bd. XIV, S. 226. 1857*. — Arnould Thénard, Compt. rend. T. LXII, S. 953. 1864*.

fügen und ihre eine Contactstelle um ebensoviel
oder erkälten.

Daher wird auch die beim Erwärmen der Berührung
an einander gepresster Metalle erzeugte thermoelektromot
nicht geändert, wenn man sie daselbst durch irgend ein Lo
löthet und die Löthstelle erwärmt.

Man kann daher die Stellung der Metalle in der therı
Reihe auch untersuchen, wenn man nur je zwei derselben
an dem einen Ende zusammenlöthet, die freien Enden d
dem Galvanometer verbindet, diese Verbindungsstellen auf N
die Löthstelle erwärmt. Die Richtung des Stromes giebt
tive Stellung der Metalle in der thermoelektrischen Reih
diese Weise sind auch die oben angegebenen thermoelektr
aufgestellt worden.

586 Man bezeichnet eine Combination von zwei an einem
mengelötheten Dräthen, welche bei ihrer Einschaltung in
Schliessungskreis und bei Erwärmung oder Erkältung ihrer L
galvanischen Strom geben, mit dem Namen eines Therm
oder einer Thermokette.

Verbindet man ein Thermoelement mit einem Galv
macht den Widerstand des Schliessungskreises stets gleic
man den Widerstand des Thermoelementes gegen den des
drathes hierbei vernachlässigen, so ist die aus dem Ausschl
des Galvanometers berechnete Intensität des Stromes pr
thermoelektromotorischen Kraft des Thermoelemente
wärmung seiner Löthstelle um eine bestimmte Anzahl Grad

Wird jetzt auch die erste Löthstelle A von 0^0 auf eine Temperatur gebracht, so vermindert sich die elektromotorische Kraft auf den Werth

Fig. 218.

Kupfer Eisen Kupfer

A B

E_{T-t}. Es verhält sich dann:

$$T : T - t = E_T : E_{T-t} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 1)$$

Innerhalb gewisser Grenzen ist also die elektromotorische Kraft der Temperaturdifferenz der Löthstellen direct proportional.

Unmittelbar hieraus folgt folgendes Resultat:

Wird die Löthstelle A nach einander auf t^0 und T^0 gebracht, die Löthstelle B auf 0^0 erhalten, so verhalten sich die elektromotorischen Kräfte:

$$E_t : E_T = t : T,$$

oder

$$E_T : E_T - E_t = T : T - t \quad \ldots\ldots\ldots \quad II)$$

Nach der Gleichung I) muss also:

$$E_{T-t} = E_T - E_t$$

sein.

Wollte man also annehmen, dass durch die Erwärmung jeder Löthstelle an derselben eine der Temperaturerhöhung entsprechende elektromotorische Kraft erzeugt wird, so entspricht auch die bei verschiedenem Erwärmen beider Löthstellen erhaltene Differenz der elektromotorischen Kräfte der Temperaturdifferenz.

Das Gesetz der Proportionalität der Thermoströme mit der Temperaturdifferenz der Löthstellen der sie erregenden Metalle soll bei Palladium- und Platindräthen von 0 bis 350° C. gelten [1]). Nach Schinz [2]) ist dies indess nicht der Fall; schon bei 448° C. tritt eine Umkehrung der Stromesrichtung ein.

Bei anderen Elementen treten schon bei geringeren Temperaturdifferenzen Abweichungen von der Proportionalität der elektromotorischen Kraft mit der Temperaturdifferenz der Löthstellen ein, die wir in einem besondern Capitel betrachten.

588 Wir untersuchen jetzt die thermoelektromotorische Kraft verschiedener Elemente bei geringen Temperaturdifferenzen der Löthstellen.

---

1) Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. T. XXXI, p. 386. 1826*. — 2) Schinz, Dingl. Journ. Bd. CLXXVII, S. 85. 1865*.

R [1]) schloss zwischen die Enden des Kupferdrathes eines ine Reihe von an einander gelötheten Dräthen (Fig. 219) von: Eisen, Platin, Kupfer, Zinn, Eisen, Zink, Kupfer, Silber, Gold, und erkältete alle zehn Löthstellen zwischen denselben auf 0° C. Das Galvanometer zeigte keinen Ausschlag. Es war also die durch die Erkältung von je neun Löthstellen erzeugte elektromotorische Kraft gleich und entgegengesetzt der durch die Erkältung der zehnten Löthstelle erhaltenen. Erwärmte e jetzt eine Löthstelle nach der eren auf 20° C., während die igen Löthstellen auf 0° C. abgekühlt blieben, so erhielt er dabei lben elektromotorischen Kräfte, wie wenn die beiden, an ihrer Löthstelle erwärmten Metalle auch an ihrer anderen Seite zusammengelöthet d dort auf 0° C. erkältet worden wären. Da beim Wechseln der erwär ten Löthstelle der Schliessungskreis ungeändert blieb, so verhielten si die am Galvanometer abgelesenen Intensitäten der Ströme un ar wie die elektromotorischen Kräfte *E*. Diese waren

g. 219.

beim Erwärmen der Löthstelle von:	*E*.
Eisen-Zinn	31,24
Kupfer-Platin	8,55
Eisen-Kupfer	27,96
Silber-Kupfer	2
Eisen-Silber	16,20
Eisen-Platin	36,07
Kupfer-Zinn	3,50
Zink-Kupfer	1
Silber-Gold	0,50.

Subtrahirt man hier z. B. die elektromotorischen Kräfte *E* Platin-Eisen — *E* Eisen-Kupfer = 36,07 — 27,96 = 8,11, so erhält man nahezu *E* Kupfer-Platin = 8,55, was den oben gemachten Angaben entspricht.

Durch Subtraction der geeigneten Werthe kann man leicht die thermoelektromotorischen Kräfte *E* der verschiedenen Metalle finden, wenn sie zwischen Eisenstäbe gebracht werden, und die eine Löthstelle auf 0°, die andere auf 20° gebracht wird. Es ist dann dieselbe für

---

[1]) Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. T. XLI, p. 353. 1829*; Pogg. Ann. Bd. XVII, S. 545*.

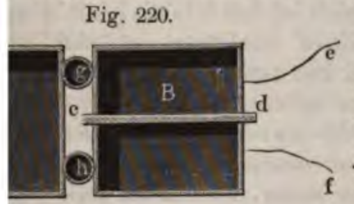
	E
Eisen-Silber	26,20
Gold	26,70
Zink	26,96
Kupfer	27,96
Zinn	31,24
Platin	36.

diesen Werthen lassen sich wiederum die thermoelektromoto-
räfte irgend welcher der genannten Metalle bei ihrer Verbin-
einander und bei Erwärmung der einen Löthstelle auf 20° C.
ı.

589 ı Matthiessen[1]) hat die elektromotorischen Kräfte einer Reihe
moelementen bestimmt. Es wurden zwei Thermoketten, deren
n in zwei würfelförmige, mit warmem und kaltem Wassers ge-
sten tauchten und durch Kautschukröhren vor der Berührung
Wasser geschützt waren, entgegengesetzt oder in gleicher Rich-
en Schliessungskreis eines Galvanometers eingefügt, und so aus
maligen Ausschlägen nach der §. 230 mitgetheilten Methode das
ss der elektromotorischen Kraft berechnet.

en die Metalle (*g* und *h*) nicht in Dräthen von grösserer Länge
n, so wurden sie zwischen zwei Kasten von Kupferblech *A* und
20) geklemmt, deren einer *A* mit heissem Oel, der andere *B*
mit kaltem Oel gefüllt war. Kasten *B* war durch eine isolirende Scheidewand *cd* in zwei Hälften geschieden, an welche beide die Leitungsdräthe *e* und *f* gelöthet waren. Die elektromotorische Kraft dieser Combination ist dieselbe, wie wenn

Fig. 220.



le unmittelbar an einander gelegt und ihre Löthstellen auf die
ur der Kasten *A* und *B* gebracht worden wären. Das so ge-
ıermoelement wurde wie die übrigen behandelt. — Bei krystal-
Metallen fielen zuweilen die thermoelektromotorischen Kräfte
schieden aus, je nachdem die Spaltungsebenen der Metalle gegen
ıng des Stromes senkrecht (äquatorial) standen, oder ihr parallel
gen.

thermoelektromotorische Kraft zwischen chemisch reinem Silber
er ist gleich 1 gesetzt. Es sind dann die thermoelektromoto-
räfte gegen das Silber die folgenden (s. Tabelle auf folg. Seite):

[1]) thiessen, Pogg. Ann. Bd. CIII, S. 412. 1858*.

W[illegible]h, gepresster Drath)	+ 35,81
[illegible] „ „	32,91
Wis[illegible]egossen	
Wis[illegible] (axial)	24,59
„ (äquatorial)	17,17
Kobalt Nro. 1 (gepresst)	8,98
Kalium (in Röhren gegossen)	5,49
Argentan (hart)	5,24
Nickel (eisenhaltig)	5,02
Kobalt Nro. 2	3,75
Palladium (hart)	3,56
Natrium (in Röhren gegossen)	3,09
Quecksilber (in Röhren eingeschmolzen)	2,52
Aluminium (Al 91,77, Si 2,34, Fe 5,89)	1,28
Magnesium	1,17
Blei	1,03
Zinn (rein, gepresster Drath)	1,00
Kupfer Nro. 1 (käuflich, weicher Drath)	1,00
Kupfer Nro. 2	0,92
Platin (käuflicher Drath)	0,72
Gold (rein, hartgezogener Drath)	0,61
Iridium	0,16
Antimon (rein, gepresster Drath)	0,04
Silber (rein, hartgezogener Drath)	0,00
Gaskohle	— 0,06
Zink (rein, gepresster Drath)	— 0,21
Kupfer (galvanoplastisch)	— 0,24
Cadmium (Blech, rein)	— 0,33
Antimon (käuflich, gepresster Drath)	— 1,90
Strontium (gepresster Drath)	— 2,03
Lithium „ „	— 3,77
Arsen (ein Stück)	— 3,83
Calcium (gepresster Drath)	— 4,26
Antimon (axial)	— 6,96
„ (äquatorial)	— 9,43
Rother Phosphor	— 9,60
Antimon (rein, gegossen)	— 9,87
Tellur	— 179,80
Selen	— 290,00

Der Verfasser hat in ähnlicher Weise die elektromotorischen Kräfte zwischen verschiedenen Metallen bestimmt, indem je zwei an einander gelöthete Dräthe von etwa 5^{mm} Dicke zwischen die Enden des Kupferdrathes eines Spiegelgalvanometers gebracht wurden, die Berührungsstellen der Dräthe mit den Galvanometerdräthen auf 0^0 durch Eis gekühlt, und die Löthstelle der Dräthe allmählich erwärmt wurde. Der Widerstand der Dräthe war gegen den des Galvanometers zu vernachlässigen, so dass die Ausschläge desselben den elektromotorischen Kräften proportional sind. Dabei ergaben sich die bei 1°C. Temperaturdifferenz erhaltenen thermoelektromotorischen Kräfte zwischen Eisen und **590**

Stahl	(0,90)	2,74 (Stahl–Silber)			
Silber	(3,64)				
Zink	(3,68)		0,125 (Zink–Kupfer)		0,90 (Zink–Neusilber)
Kupfer	3,81	0,59 (Kupfer–Zinn)			
Zinn	(4,40)			3,52 (Zinn–Neusilber)	
Messing	4,54				
Neusilber	7,67				

Die eingeklammerten Zahlen sind durch Rechnung erhalten.

Bemerkenswerth ist hier die sehr bedeutende elektromotorische Kraft zwischen Stahl und Eisen (0,90), welche etwa siebenmal so gross ist, wie die zwischen Zink und Kupfer (0,125).

591 Auch E. Becquerel[1]) hat die thermoelektromotorischen Kräfte einer Reihe von Metallen quantitativ bestimmt. Er formte aus denselben Stangen von 15 bis 30^{cmt} Länge und 2 bis 10^{mm} Durchmesser, an deren Enden weiche Kupferdräthe befestigt waren. Die Enden waren in Blechröhren eingeschoben, die in zwei Blechgefässe eingesetzt waren, von denen das eine auf der Temperatur von 0^0, das andere auf 100^0 erhalten wurde. Die Blechröhren waren mit hinten zugeschmolzenen Glasröhren ausgefüttert. Die so gebildeten Elemente wurden mit einem Spiegelgalvanometer mit langem Drath verbunden und ihr Strom mit dem des Wismuthkupferelementes von Pouillet (§. 600, Fig. 223) verglichen, dessen Löthstellen auf 0 und 100^0 gebracht wurden. Die elektromotorische Kraft des letzteren war 0,004826 von der eines Daniell'schen Elementes D (Kupfer, Kupfervitriol, schwefelsaures Zinkoxyd, amalgamirtes Zink), welche letztere als Einheit gesetzt sind.

So fand er die thermoelektromotorischen Kräfte gegen Kupfer:

---

[1]) E. Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. [4] T. VIII, p. 415. 1864*.

Tellur	+ 0,03995 D
Antimon	+ 0,00141
Eisendrath	+ 0,000950 – 6
Cadmium	+ 0,000033
Silberdrath	+ 0,000026
Kupferdrath	0
Zink	— 0,000018 – 3
Platin	— 0,000090 – 3
Gaskohle	— 0,000142
Zinn	— 0,000147
Blei	— 0,000187
Quecksilber	— 0,000483
Palladiumdrath	— 0,000820
Neusilberdrath	— 0,001260
Nickeldrath	— 0,001630
Cobaltdrath	— 0,002240
Wismuth	— 0,003909

592 Die Vergleichung der thermoelektromotorischen Kraft anderer T moelemente mit der eines constanten Hydroelementes ergiebt folg Werthe:

Setzt man die elektromotorische Kraft eines Daniell'schen Ele tes gleich Eins, so ist die elektromotorische Kraft des Thermoelem Wismuth-Kupfer bei 100° Temperatur-Differenz der Löthstellen Wheatstone . . . . = 0,0(

Dieselbe ist nach Neumann . . . . = 0,0(

Denselben Werth erhält J. Regnauld . . . . = 0,0(

Ebenso E. Becquerel (l. c. §. 591) . . . . = 0,0(

Dieselbe ist gegen die elektromotorische Kraft eines Wollaston'schen Elementes nach Pouillet . . . . = 0,0(

Die elektromotorische Kraft eines Elementes Kupfer-Neusilber ist bei 100° Temp.-Differenz der Löthstellen gegen die des Daniell'schen Elementes nach Wild . . . . . = 0,0(

Ebenso die elektromotorische Kraft eines Eisen-Neusilberelementes bei 10 bis 15° Temp.-Differenz der Löthstellen nach Kohlrausch . . . . = 0,0(

Die Bestimmung von Wheatstone [1]) geschah durch Vergleichun Thermokette und einer Kette von Kupfer, Kupfervitriol, Zinkama (§. 248), indem jedesmal bei Einschaltung der Ketten in den Schliess

[1]) Wheatstone, Phil. Trans. 1842. T. II, p. 317*, Pogg. Ann. Bd. LXII, S.

kreis des Galvanometers durch Einstellung des Rheostaten der Ausschlag der Galvanometernadel von 10⁰ auf 5⁰ reducirt wurde.

Pouillet [1]) bestimmte den Widerstand einer Wollaston'schen Kette und reducirte die Intensität ihres Stromes durch Einschaltung von Platindrath ebenso weit, wie die Intensität eines Stromes eines Kupfer-Wismuthelementes. Die Widerstände beider Stromkreise waren bestimmt worden.

Regnauld verglich die elektromotorische Kraft des Thermoelementes mit der des Daniell'schen Elementes vermittelst seiner §. 235 beschriebenen Methode.

Neumann [2]) verglich die elektromotorische Kraft seiner Ketten vermittelst seiner Methode zur Bestimmung elektromotorischer Kräfte (§. 243). Wild [3]) bestimmte die elektromotorische Kraft nach der Poggendorff'schen Compensationsmethode. Kohlrausch [4]) benutzte hierzu das elektroskopische Verhalten der Ketten (vergl. §. 603).

593 Die Legirungen der Metalle lassen sich zwischen die Metalle in die thermoelektrische Reihe einordnen. Dabei zeigen sie das merkwürdige Verhalten, dass sie in jener Reihe oft nicht zwischen den Metallen stehen, aus denen sie zusammengesetzt sind. So fanden wir schon das Messing (eine Legirung von Kupfer und Zink) thermoelektrisch negativer als Zink und Kupfer, und Neusilber (eine Legirung von Nickel, Kupfer, Zink) viel negativer als alle drei Bestandtheile (§. 584).

Nach Seebeck [5]) würden einige Wismuth- und Antimonlegirungen folgende Stellung einnehmen (die Zahlen bedeuten Gewichtstheile):

Wismuth,	Nickel,
3 Wismuth, 1 Antimon,	Zinn,
3 „ 1 Zink,	1 Wismuth, 3 Zink oder Blei,
3 „ 1 Kupfer	Platin,
1 Wismuth, 1 Kupfer,	1 Wismuth, 3 Zinn,
1 „ 3 Kupfer,	Kupfer,
1 „ 1 Blei,	Stahl,
Silber,	Stabeisen,
1 Wismuth, 1 Zinn,	3 Wismuth, 1 Zinn,
Zink,	1 Wismuth, 3 Antimon,
3 Wismuth, 1 Blei,	1 Antimon, 3 Zink,
1 Wismuth, 1 Antimon,	Antimon,
3 Antimon mit 1 Kupfer, Blei oder Zinn	1 bis 3 Antimon, 1 Zink.
1 Antimon mit 3 Kupfer, Blei oder Zinn,	+

[1]) Pouillet, Elémens de Physique, 3me éd. T. I, p. 631; Compt. rend. T. V, p. 785. 1837*; Pogg. Ann. Bd. XLII, S. 297*. — [2]) Neumann, vergl. Wild, Züricher Vierteljahrsschrift. Bd. II, S. 231*. — [3]) Wild, Pogg. Ann. Bd. CIII, S. 410. 1858*. — [4]) Kohlrausch, Pogg. Ann. Bd. LXXXII, S. 418. 1852*. — [5]) Seebeck, Pogg. Ann. Bd. VI, S. 148. 1826*.

594 Nach einer ausführlichen Untersuchung von Rollmann [1]) ist die ... Legirungen in der thermoelektrischen Reihe folgende:

Zinn-Wismuthlegirungen:

∞ Z bis 1 W 4 Z zwischen Zinn und Kupfer,
2 Z „ 1 W 1 Z „ Zink und Eisen,
1 Z „ 4 W 1 Z „ Eisen und Antimon,
8 W 1 Z „ 12 W 1 Z unter Antimon.

Die positivste Legirung ist $14^{11}/_{12}$ W 1 Z, welche die chemische Zusammensetzung Bi_4Sn besitzt.

Weiterer Zusatz von Wismuth macht die Legirungen wieder negativer, so dass die Legirungen

16 W 1 Z bis 32 W 1 Z wieder näher an Antimon,
64 W 1 Z zwischen Antimon und Eisen,
128 W 1 Z zwischen Platin und Neusilber

stehen.

Der Wendepunkt in der Stellung der Legirungen scheint demnach durch die Bildung einer chemischen Verbindung in denselben bei einem bestimmten Gehalt an den gemischten Metallen bedingt zu sein.

Die Wismuthbleilegirungen zeigen in ihrer Stellung in der thermoelektrischen Reihe ähnliche Wendepunkte, wie die Wismuthzinnlegirungen. Diese Wendepunkte sind in der folgenden Zusammenstellung durch das Zeichen ⌒ angegeben:

— Wismuth, Neusilber, Zinn, 1 W 64 Bl bis 1 W 4 Bl, ⌣ 1 W 3 Bl bis 1 W 2 Bl, ⌒ 2 W 3 Bl Kupfer, Zink, 1 W 1 Bl bis 3 W 2 Bl, ⌣ 2 W 1 Bl bis 4 W 1 Bl, Zink, Kupfer, 8 W 1 Bl, Zinn, Platin, 16 W 1 Bl, Neusilber.

Aehnliche Umkehrungen zeigen auch die Antimonbleilegirungen. Sie ordnen sich wie folgt:

— Zinn, 1 A 16 Bl, Kupfer, 1 A 8 Bl, Silber, Zink, 1 A 4 Bl bis 1 A 1 Bl, ⌣ 2 A 1 Bl bis 3 A 1 Bl, ⌒ 4 A 1 Bl bis 16 A 1 Bl, Eisen, 32 A 1 Bl.

Die Zinnbleilegirungen stehen meist zwischen Kupfer und Zinn: Kupfer, 1 Z 4 Bl bis 4 Z 1 Bl, ⌣ 1 Z 64 Bl bis 1 Z 8 Bl, Kupfer.

Die Antimonzinnlegirungen ordnen sich wie folgt:

+ Antimon, Eisen, 8 A 1 Z bis 1 A 2 Z, Zink, Silber, 1 A 4 Z, Kupfer, 1 A 8 Z bis 1 A 32 Z, Zinn.

Die Antimonwismuthlegirungen haben zum Theil die Eigenthümlichkeit, jenseits des Wismuths zu stehen, wie folgt:

+ Antimon, 16 A 1 W bis 4 A 1 W, Eisen, 2 A 1 W, Zink . . . Neusilber, 1 A 1 W bis 1 A 4 W, Wismuth, 1 A 8 W bis 1 A 32 W, ⌣ 1 A 64 W, Wismuth.

[1]) Rollmann, Pogg. Ann. Bd. LXXXIII, S. 77; Bd. LXXXIV, S. 275. 1851* und Bd. LXXXIX, S. 90. 1853*.

Die negativste Stellung soll nach E. Becquerel [1]) die Legirung eq. Wismuth und 1 Aeq. Antimon (etwa 1 A 10 W) haben (s. §. 595).

Die Antimonzinklegirungen stehen ebenfalls zum Theil jenseits Antimons, wie folgt:

Zink, ∞ Z 1 A bis 2 Z 1 A, Eisen, 1 Z 1 A, Antimon, 1 Z 2 A—1 Z bis 1 Z 8 A.

Aehnlich verhalten sich nach E. Becquerel (l. c.) auch die Antim-Cadmium-Legirungen (s. §. 595).

Die Wismuthzinklegirungen stehen alle zwischen Wismuth und k:

Zink, 16 Zk 1 W, Silber, 8 Zk 1 W, 4 Zk 1 W, Kupfer, 2 Zk 1 W, Blei, tin, 1 Zk 1 W, Neusilber, 1 Zk 2 W bis 1 Zk 16 W, Wismuth.

Die Zink-Zinnlegirungen stehen alle zwischen Zink und Zinn:

Zink, Silber, 128 Zk 1 Zn bis 4 Zk 1 Zn, Kupfer, 2 Zk 1 Zn, Kohle, Zk 1 Zn bis 1 Zk 8 Zn, Zinn.

Die Zinkamalgame stehen zwischen Zink und Quecksilber:

Zink, 8 Zk 1 Quecksilber bis 3 Zk 1 Q, Silber, 2 Zk 1 Q bis 1 Zk 1 Q, pfer, Quecksilber.

Die Wismuthamalgame stehen, entsprechend den Beobachtungen n Seebeck, zwischen Wismuth und Quecksilber. — Mit Erhöhung der mperatur ändern die Legirungen oft ihre Stellung in der thermoelekchen Reihe. Auch ist dieselbe wohl wesentlich von der Lagerung der stalle in den mehr oder weniger krystallinischen Legirungen bedingt.

595 Nach Matthiessen [2]) ist die thermoelektromotorische Kraft von nem, hartgezogenem Silber gegen eine

Legirung	32 Wismuth	1 Antimon (gegossen)	29,06
„	12 „	1 Zinn	13,670
„	2 „	1 Zink	22,700

nn die Kraft zwischen Silber und Kupfer gleich Eins ist.

E. Becquerel (l. c.) hat die thermoelektromotorische Kraft einer ihe von Legirungen gegen Kupfer in gleicher Weise bestimmt, wie von n Metallen (§. 591). Die elektromotorische Kraft des Daniell'schen mentes ist gleich Eins gesetzt. Bei der Temperatur der Löthstellen und 100° ergaben sich folgende thermoelektromotorische Kräfte:

Neusilber	— 0,00126
2 Gewthle. Antimon 1 Cadmium . . .	+ 0,00622
806 „ „ 696 „ [3]) . . .	0,02141
1 „ „ 1 „ . . .	0,01957
1 „ „ 1 „ . . .	0,00032

[1]) E. Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. [4] T. VIII, p. 408 u. flgde. 1866*; b. N. S. T. XXVI, p. 239. 1866*. — [2]) Matthiessen, Pogg. Ann. Bd. CIII, S. 412. 8*. — [3]) Gleiche Aequivalente.

[illegible]	[illegible]	1 Zink (d)		+0,00892
[illegible]	[illegible]	1 „ (br, aber d)		0,00592
[illegible]	[illegible]	1 „ (br)		0,00661
[illegible]	[illegible]	6 Zink[1] (br)		0,00292
1	„	1 „ (sehr d)		0,00277
1	„	2 „ (sehr d)		0,00021
20	„	2 „	2 Eisen (sehr br)	0,00869
14	„	5 „	1 „ (ziemlich d)	0,00434
806	„	406 „	121 Wismuth[2] (d)	0,00775

4	Antimon	2 Cadmium	1 Zink (seh[illegible] br)		+0,01380
806	„	696 „	150 Wismut[illegible][3] (d)		0,01300
4	„	2 „	1 Zink	1 Blei (zieml. br)	0,00731
4	„	2 „	1 „	1 Zinn (zieml. d)	0,00452
2	„	— „	1 „	1 „ (zieml. d)	0,00423
12	„	10 „	3 „	—	0,00345
	Antimon				0,00141
10	„	1 [illegible]ur			0,00114
10	„	1 [illegible]th			0,00100
4	„	1 [illegible]	[illegible]hmelzbar)		0,00041
8	„	1 [illegible]			0,00031
8	„	1 Blei			0,00014

	Kupfer		0
	Wismuth		— 0,00391
2	Wismuth,	1 Antimon	— 0,00295
4	„	1 „	— 0,00463
8	„	1 „	— 0,00573
10	„	1 Antimon[4]	— 0,00620
12	„	1 „	— 0,00608
2	„	1 Zinn	+ 0,00074
10	„	1 Selen	— 0,00211
12	„	1 Zink	— 0,00273
12	„	1 Arsen	— 0,00422
1	„	1 Schwefelwismuth	— 0,00619

[1]) Gleiche Aequivalente, Schmelzpunkt 520 bis 525°. — [2]) Schmelzpunkt 496°. — [3]) Schmelzpunkt 425 bis 430°. — [4]) Schmelzpunkt 286 bis 307°.

e Buchstaben *br* und *d* in der Tabelle bezeichnen, ob die verwen- egirungen brüchig oder dauerhaft sind.

wird also namentlich die (positive) thermoelektrische Kraft des ns gegen das Kupfer durch Zusatz anderer Metalle stark erhöht, irch ein gleiches Aequivalent Zink bis auf das 6,4fache, durch von Cadmium und Wismuth bis auf das 9- bis 10fache. Die nega- rmoelektromotorische Kraft des Wismuths wird weniger verändert; h Zusatz von $^1/_{10}$ Antimon bis auf das 1,6fache.

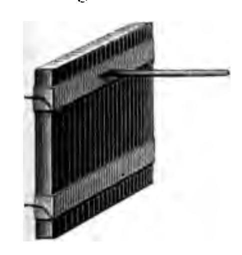
sonders bemerkenswerth ist ferner die thermoelektrische Stellung Schwefel- und Arsenmetalle und einiger Oxyde. 596

fand schon Cumming (l. c. §. 584), dass Schwefelkupfer stark ist, und Hankel (ibid.) stellte folgende Reihe für die betrachte- bindungen auf — Kupferkies, Weissgülden, Arsenikkies, Bleiglanz, anz, Pyrolusit, Magneteisen, Kalium, Natrium, Wismuth u. s. f. — nige Bestimmungen der thermoelektromotorischen Kräfte der mit Stoffen gebildeten Elemente sind die folgenden:

n Pyrolusitstab, der an beiden Enden mit Platindrath um- war, ergab nach Bunsen [1]) beim starken Erhitzen des einen Endes r Gasflamme eine elektromotorische Kraft von etwa $^{10}/_{98}$ *D*.

ne Kupferkiesplatte von 40mm Breite, 70mm Länge und 7mm Fig. 221), auf welche im Abstand von 35mm zwei platinplattirte Kupferzapfen geschoben waren, von denen der eine durch einen seitlichen Fortsatz von 9mm Durchmesser mittelst einer Gaslampe über die Temperatur des schmelzenden Zinns hinaus erwärmt war, während der andere in Wasser abgekühlt wurde, zeigte durch Vergleichung mit einer Daniell'schen Kette *D* eine elektromotorische Kraft von $^1/_{10}$ *D*. Der geschmolzene Kupferkies steht in der thermoelektrischen Reihe weit unter Wismuth.

Fig. 221.



ich andere Schwefelverbindungen der Metalle zeichnen sich durch ellung in der thermoelektrischen Reihe aus. So ist Schwefel- th, mit dem man seiner Sprödigkeit wegen metallisches Wismuth ienschmelzen kann, noch negativer als Wismuth. Die thermo- notorische Kraft Schwefelwismuth-Wismuth ist nach E. Becque- :. §. 595) mehr als 1,5 so gross, als die thermoelektromotorische Vismuth-Kupfer.

ne sehr extreme Stellung in der thermoelektrischen Reihe nimmt :hwefelkupfer ein. 597

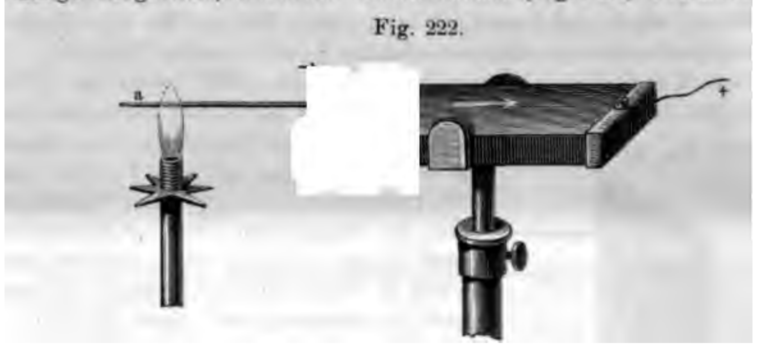
---

1) unsen, Pogg. Ann. Bd. CXXIII, S. 505. 1864*.

Schon Becquerel[1]) hatte im Jahre 1827 bemerkt, dass Kup
...nit Schwefelkupfer überzogen sind, sehr bedeutend g
...er thermoelektromotorisch wirken. Der Strom eines
...tes dieser Art vermochte bei einer Temperaturerhöhung
Kupfervitriol, salpetersaures Silberoxyd u. s. f. zu zerset
Das Halbschwefelkupfer ist äusserst positiv, wenn es ein wenig
seinen Schmelzpunkt hinaus erhitzt und in Formen gegossen wird
dass die erstarrten Stücke eine faserige Structur zeigen. Es steht d
nur unter Tellur. — Ein Element Halbschwefelkupfer-Kupfer, de
Contactstellen auf 0 und 100° C. erhalten werden, hat eine zehnm
grosse thermoelektromotorische Kraft wie ein Wismuthkupferelemen
gleicher Temperaturdifferenz der Löthstellen. Hat die eine Contact
eine Temperatur von 25 bis 28 die andere die des schmelze
Bleies (320°), so ist die elektromot ische Kraft des Elementes etwa
bis 0,07 von der des Daniell'sc Elementes.

E. Becquerel[2]) hat thermoelektrische Elemente aus Platten
Schwefelkupfer von 19 bis 20^{mm} Breite, 11 bis 12^{mm} Dicke, 8 bis
Länge hergestellt, an deren beiden Enden (Fig. 222) Neusilberb

Fig. 222.



vermittelst Neusilberblechen angeschraubt sind, und deren eines
sich in der freien Luft befindet, während das andere einen seitl
Fortsatz *ab* trägt, unter dem eine Gasflamme brennt. Leider
das Halbschwefelkupfer ziemlich schlecht, so dass dadurch die I
sität der Ströme sehr geschwächt wird. Wird das Schwefelmetall wi
holt geschmolzen, und erstarrt es dabei in homogenen Massen, so
analog dem geschmolzenen Kupferkies sehr wenig wirksam. W
solche Massen aber bei Dunkelrothgluth einige Stunden hindurch
lassen, so erlangen sie eine constante, stark positive elektromoto
Kraft. — Die Schwefelverbindungen von Silber, Zink, Antimon, Eise
gen keine hervorragende Stellung.

---

[1]) Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. [2] T. XXXIV, p. 157. 18
[2]) E. Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. [4] T. VIII, p. 419. 1866*; Comp
T. LXI, S. 146. 1865*.

Nach Stefan[1]) ist die elektromotorische Kraft folgender Thermo- 598
mente im Vergleich zu der der Daniell'schen Kette D:

Blättriger Kupferkies-Kupfer	$\frac{1}{26}$
Compacter „ „	$\frac{1}{9}$
Pyrolusit „ „	$\frac{1}{13}$
Kupfer- krystallisirter Kobaltkies . .	$\frac{1}{26}$
Körniger Kobaltkies-Kupfer	$\frac{1}{78}$
Kupfer-Schwefelkies	$\frac{1}{15,7}$
Kupfer-Buntkupfererz	$\frac{1}{14}$
Bleischweif-Kupfer	$\frac{1}{9}$ bis $\frac{1}{9,8}$
Bleiglanz-Kupfer	$\frac{1}{9,8}$.

Die Mineralien wurden auf das Ende eines Kupferstreifens gelegt, f dieselben ein Drath gelegt, das Ganze mittelst einer Zwinge zunmengedrückt und der Kupferstreifen erwärmt. Die Ströme wurden einem Galvanometer von grossem Widerstand gemessen. Bemerkensrth ist neben der grossen thermoelektromotorischen Kraft von Bleinz gegen Kupfer das entgegengesetzte Verhalten des krystallisirten l körnigen Kobaltkieses gegen Kupfer. Aehnlich verhalten sich einne Bleiglanzstücke.

(Vergl. hierüber auch §. 614)[2]).

Die Bestimmung des Widerstandes eines Thermoelementes 599 tet durch die thermoelektrische Erwärmung und Erkältung seiner Löthllen beim Hindurchleiten eines Stromes besondere Schwierigkeiten. Die durch erzeugte elektromotorische Kraft ist der Intensität i des hinrchgeleiteten Stromes proportional; ist also etwa gleich ki. Ist daher elektromotorische Kraft des hindurchgeleiteten Stromes E, der Widerund in- und ausserhalb der Thermokette R und L, so ist

[1]) Stefan, Wiener Ber. 1865, Nro. 9; Pogg. Ann. Bd. CXXIV, S. 633. 1865*.
[2]) Eine grosse Menge von Mineralien hat auch Flight (Phil. Mag. [4] Vol. XXX, 337. 1865*) auf ihr thermoelektrisches Verhalten untersucht. Wegen mangelhafter nperaturbestimmung haben dieselben keine besondere Bedeutung. Negativer als Wisth erweisen sich ausser den schon erwähnten Stoffen namentlich Zinnstein, Arsenn, Tellurwismuth, Pechblende, Psilomelan, Selenblei, Hämatit; positiver als Antimon, wefeleisen (geschmolzen), Graphit u. s. f.

$$i = \frac{E - ik}{R + L} \text{ oder } i = \frac{E}{R + (L + k)};$$

i Anwendung verschiedener Stromintensitäten i nach de ;hode der Widerstandsbestimmung den gesuchten Wider s um den constanten Werth k zu gross findet. Ein ganz gleicher Fehler ergiebt sich bei Anwendung der Wheatstone'schen Brücke. Man kann denselben vermeiden, wenn man nach Beetz[1]) den durch die Thermosäule und das Galvanometer geleiteten Strom nur momentan durch einen Hebel schliesst und gleich darauf die Verbindung mit dem Galvanometer durch einen zweiten Hebel unterbricht, so dass die Stromintensität durch den ersten Ausschlag der Nadel (oder des Magnetspiegels) des Galvanometers gemessen wird. An eine 769 paarige Neusilbereisensäule von Kohlraus), die ein wenig abgeändert war, fand z. B. Beetz in dies ,722, $k = 0{,}129$ an zwei Theilen derselben von 420 und 3 L resp. $= 19{,}621$ und 17,026 $k = 0{,}068$ und 0,057. te von Kohlrausch haben diese Abweichungen sehr wenig

600 Die Thermoelemente sind gnet, Ströme von sehr constanter Intensität zu liefern, da man i stellen leicht durch schmelzendes Eis und kochendes Wasser d 0^{0} und 100^{0} erhalten kann. — Deshalb hat sich schon Ol zur experimentellen Begründung seines Gesetzes bedient. — dieser Elemente, welche bequem ist, um constante Strö ist von Pouillet[2]) angegeben worden. Ein ⌒förmig Wismuth (Fig. 223), welcher auf einem Statif befestigt ist, taucht mit seinen beiden Enden in zwei Blechcylinder. In dem einen derselben wird Wasser beständig im Sieden erhalten; der andere wird mit schmelzendem Eise gefüllt. An die verticalen Enden des Bügels a, welche in die Cylinder tauchen, sind zwei Dräthe von Kupfer gelöthet, welche mit den Leitungsdräthen des Schliessungskreises verbunden werden, durch den man den Thermostrom leiten will.

Fig. 223.



Mit Hülfe dieser Thermoelemente hat Pouillet die verschiedenen Data des Ohm'schen Gesetzes unter Einschaltung verschieden langer und dicker Dräthe in den Schliessungskreis wiederholt bestätigt. Die Versuche geben indess nach den §. 91 citirten Experimenten von Ohm durchaus keine neuen Resultate, weshalb wir sie nicht ausführlicher erwähnt haben.

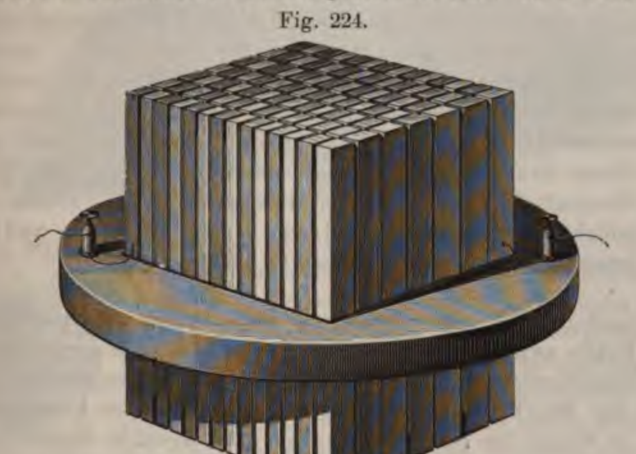
---

[1]) Beetz, Pogg. Ann. Bd. CXXIX, S. 520. 1866*. — [2]) Pouillet, Traité de Phys

Bei der geringen elektromotorischen Kraft der Thermoelemente 601 erhält man nur in Schliessungskreisen, welche dem Strom sehr kleine Widerstände darbieten, Ströme von etwas bedeutenderer Intensität. Da nun der Widerstand der Thermoelemente selbst meist sehr klein ist gegen den der übrigen, in die Schliessung eingeführten Körper, so kann man die Intensität des Stromes steigern, wenn man eine Anzahl Thermoelemente zur Säule zusammensetzt [1]).

Um eine solche „Thermosäule" herzustellen, löthet man eine Anzahl parallel liegender Wismuth- und Antimonstäbe von etwa 6^{ctm} Länge und einem Querschnitt von 1^{ctm} Breite und $\frac{1}{2}^{ctm}$ Dicke mit ihren abwechselnden Enden an einander, wie in Fig. 224, in der die Wismuthstäbe hell, die Antimonstäbe dunkel gezeichnet sind. Man befestigt eine

Fig. 224.



solche Säule in einem Holzring und verlöthet die Enden derselben mit zwei Klemmschrauben, in welche man die Leitungsdräthe einfügt. — Erwärmt man die nach der einen Seite dieser Säule hin liegenden Löthstellen durch ein vorgelegtes heisses Blech oder einen gegengestellten Kasten voll kochenden Wassers und kühlt die andere Seite durch einen eben solchen Kasten voll Eiswasser ab, so addiren sich die in den einzelnen Elementen erzeugten elektromotorischen Kräfte in derselben Weise, wie die elektromotorischen Kräfte mehrerer hinter einander zur Säule verbundener, mit Flüssigkeiten erregter Elemente. — Wegen der hohen Stellung einzelner Legirungen in der thermoelektrischen Reihe (siehe §. 594) schlägt Rollmann [2]) vor, Stäbe von Legirungen aus 1 Gewthl. Zinn und $14\frac{1}{7}$ Gewthln. Wismuth und aus 1 Gewthl. Antimon

---

[1]) Die ersten Thermosäulen von Oersted und Fourier, Ann. de Chim. et de Phys. T. XXII, p. 375*; de la Borne, Ann. de Chim. et de Phys. T. XXII, p. 432. 1823*; Schweigg. Journ. Bd. XLI, S. 48*. — [2]) Rollmann, Dingl. Journ. Bd. CXXXIX, S. 422. 1856*.

und 32 Gewthln. Wismuth zur Construction von Thermosäulen zu ver-
wenden; um so mehr, als die Legirungen sich leichter in Platten giessen
und in Stäbchen zersägen lassen, als Wismuth und Antimon. E. Bec-
querel[1]) empfiehlt dagegen, die Thermoelemente aus der Legirung von
10 Gewthln. Wismuth und 1 Gewthl. Antimon mit der Legirung aus
806 Gewthln. Antimon und 696 Gewthln. Cadmium, der man 1/16 des
Gewichtes an Wismuth[2]) zugesetzt hat, zu combiniren, ihre elektromo-
torische Kraft ist 6- bis 8 mal grösser, als die der einfachen Wismuth-
Antimonelemente.

Eine andere bequeme Anordnung einer solchen Säule ist von Dove[3])
angegeben. Auf einen Halbcylinder von Glas werden neben einander
Eisen- und Platin- (Neusilber-) Dräthe gelegt, deren Enden abwechselnd
an einander gelöthet sind. Die beiden Kanten des Halbcylinders, an
welchen neben einander die Löthstellen der Säule liegen, tauchen in
Tröge, welche mit Eis oder kaltem Oel und mit heissem Oel gefüllt sind.
An die freien Enden des ersten Eisen- und des letzten Platindrathes sind
Klemmschrauben befestigt. Man kann auch an verschiedenen anderen
Stellen dieser Säule Klemmschrauben befestigen und so eine beliebige
Anzahl Elemente in den Schliessungskreis einfügen.

Aehnlich ist auch die von J. Regnauld aus Wismuth- und Kupfer-
stäben zusammengesetzte Thermosäule (§. 235) construirt[4]).

602 Neuerdings hat man vielfach die bedeutenden thermoelektromoto-
rischen Kräfte zwischen einzelnen Legirungen und auch der Halbschwefel-
kupfer-Neusilberelemente von E. Becquerel nutzbar zu machen gesucht.

So hat Markus[5]) sehr kräftige Thermosäulen aus Elementen con-
struirt, in denen das positive Metall aus: 10 Gewthln. Kupfer, 6 Zink,
6 Nickel (1 Kobalt vermehrt noch die elektromotorische Kraft), das nega-
tive Metall aus: 12 Gewthln. Antimon, 5 Zink, 1 Wismuth (öfter umge-
schmolzen) oder Argentan, oder das positive Metall aus 65 Gewthln.
Kupfer, 31 Zink, das negative aus 12 Gewthln. Antimon, 5 Zink oder
Neusilber besteht. Das positive Metall schmilzt bei etwa 1200° C., das
negative bei 600°. Die elektromotorische Kraft dieser Elemente ist nach
Stefan bei der höchsten zulässigen Temperaturdifferenz etwa 1/14 *D*.

Die Fig. 225 abgebildete Säule von Markus besteht aus einer An-
zahl Neusilberstreifen von 18mm Breite, 18ctm Länge und 2mm Dicke, die
in schräger Lage zu beiden Seiten eines flachen Eisenstabes *ab* (Fig. 226)
befestigt sind. Die Streifen auf der einen (rechten) Seite der Eisenplatte

---

1) E. Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. [4] T. VIII, p. 432. 1866*. —
2) Man schmilzt erst das Antimon unter einer Kohlenschicht, setzt dann die anderen Metalle
zu und giesst gleich nach dem Schmelzen. Die erhaltenen Stangen werden in einem Oelbade
bis auf etwa 180° erwärmt und dann abgekühlt. — 3) Dove, Pogg. Ann. Bd. XLIX,
S. 592. 1838*. — 4) Aehnliche Constructionen sind von Botto, Bibl. univ. T. LI, p. ...
u. Bd. XXVIII, S. 233. 1833* u. Watkins, Phil. Mag. Vol. XII, p. 451. 1838* ...
worden. — 5) Markus, Wiener Ber. 1865, Nro. 8; Pogg. Ann. Bd. CXXV ...
865*.

d die Eisenplatte haben hierzu Löcher, die mit kleinen Thoncylindern gefüllt sind. Eine Schraube geht durch diesen hindurch und ist in

Fig. 225.

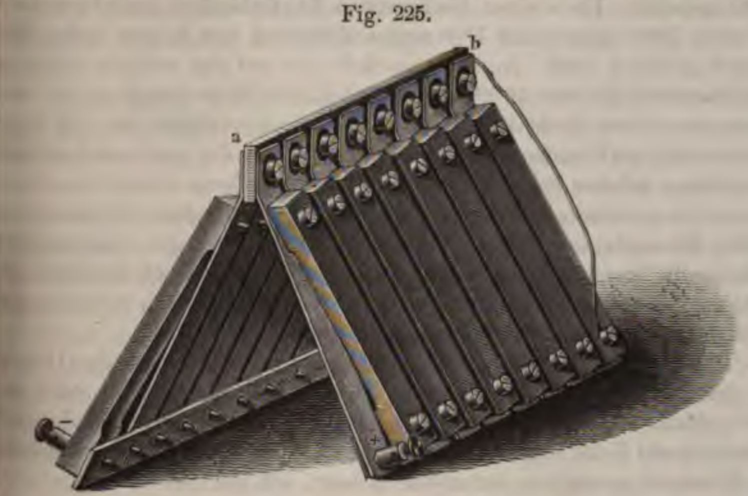
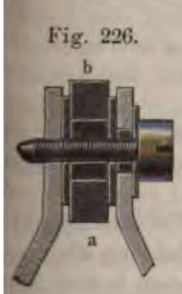


Fig. 226.



den auf der anderen Seite der Eisenplatte liegenden Neusilberstreifen eingeschraubt. Eine Glimmerplatte verhindert die Berührung des Schraubenkopfes mit den Streifen der rechten Seite. Die Neusilberstreifen sind überdies durch zwischengelegte Glimmerplatten von der Eisenplatte isolirt. Sie sind durch schräge Streifen des negativen Metalls (12 Antimon, 5 Zink) abwechselnd mit einander verbunden. Die letzteren sind wegen ihrer schlechteren Leitungsfähigkeit 25^{mm} dick und 15,5^{ctm} lang. Der letzte negative Streifen der einen ite, welcher frei bleibt, ist durch einen Kupferdrath mit dem ebenfalls ien unteren Ende des entsprechenden Neusilberstreifens der anderen ite verbunden. Der vorderste Neusilberstreifen der rechten Seite und r vorderste Streifen des negativen Metalls der linken Seite tragen emmschrauben zur Vermittelung der Leitung.

Die unteren Enden der Metallstäbe sind auf zwei Streifen von Kautukmasse geschraubt. Sie sind mit diesen Enden in Kästen von kaltem asser eingesenkt. Die an der Eisenplatte angeschraubten Enden der reifen werden dagegen durch einen langen, mit Drathnetz versehenen Gasenner erhitzt. Bei zwei Säulen von je 20 Elementen fand J. Müller[1] e elektromotorische Kraft nach der Ohm'schen Methode etwa gleich der nes Daniell'schen Elementes. Der Widerstand war etwa 60 bis 70 cobi'sche Einheiten.

Die neuerdings von v. Waltenhofen empfohlenen Thermosäulen von

[1]) J. Müller, Physik 7. Aufl. Bd. II, S. 474. 1868*.

solcher Elemente in abwechselnd entgegengesetzter Lage z
Reihen von Kupferblechen befestigt, so kann man durch
mittleren Röhrchen der Elemente mittelst einer schmalen
in der derartigen Thermosäule starke Ströme erhalten.

Die elektromotorische Kraft dieser Elemente ist etwa
von der eines Wismuth-Antimonelementes, dessen Löthstell
100° erhitzt sind. Etwa 9,23 Noë'sche Elemente haben e
tromotorische Kraft eines Daniell'schen Elementes; der Wi
20 Elemente zusammen ist etwas grösser, als der der B
Kette [1]).

Das positive Metall ist sehr brüchig; ob es bei oft wie
hitzen seine bedeutende elektromotorische Kraft gegenüber d
bewahrt, ist noch zu untersuchen. —

Auch aus einer Anzahl von 4^{mm} langen, 8^{mm} breiten
natürlichem Bleiglanz, dessen hohe Stellung in der therm
Reihe schon von Cumming und Hankel (l. c. §. 584) er
und von 55^{mm} langen, 8^{mm} breiten und $0{,}6^{mm}$ dicken Eisen
die zu je 12 Paaren in mehreren Reihen in radialer Richtu
ander geordnet sind, so dass ihre inneren Enden durch eine
angebrachte Lampe erhitzt werden, haben Mure und Clamo
säulen erbaut. Eine Säule von 60 solchen Elementen hat d
torische Kraft von 1,15 Bunsen'schen Ketten; ihr Widerst
der von $9{,}85^{m}$ von 1^{mm} dickem Kupferdrath, und nimmt
Gebrauch bis auf 22^{m} zu. Ihre elektromotorische Kraft
kleiner, als die der Schwefelkupferkette (vgl. §. 597).

Säulen aus Halbschwefelkupfer und Kupfer, wie sie
nach E. Becquerel's Vorschrift (vgl. §. 597) construirt hat, d

Mittelst der Thermosäulen kann man alle Wirkungen hervorbringen, die auch gewöhnlichen Säulen zukommen.

Die elektroskopischen Erscheinungen der Thermosäule schliessen sich denen im Schliessungskreise einer Hydrosäule unmittelbar an.

Kohlrausch[1]) bildete eine Thermosäule aus 769 Paaren von Eisen- und Neusilberdrath, die auf einem verticalen hölzernen Brette neben einander in Rinnen mit Siegellack eingekittet waren. Diese Kette konnte in zwei Theile von je 420 und 349 Elementen abgetheilt werden. Die untere Seite der Säule wurde in einem Blechbehälter erhitzt, der in einem Wasserbade stand, die obere war durch ein Blechgefäss mit Schneewasser abgekühlt. Die Temperaturdifferenz der Löthstellen betrug hierbei etwa 10 bis 15°. Die Pole der Säule wurden mittelst Quecksilbernäpfchen mit den Messingplatten eines Condensators verbunden, und nach ihrer Entfernung die Ladung an dem Kohlrausch-Dellmann'schen Elektrometer geprüft. — Die Ladung war Null vor der Erwärmung und stieg mit dem Anwachsen der Temperaturdifferenz der Löthstellen. Sie betrug, als die Temperaturen constant geworden, 1,97. Die beiden Abtheilungen der Säule gaben einzeln die Ladungen 0,79 und 1,18 (zusammen gleich 1,97). Wären diese Ladungen der Zahl der Elemente proportional, so sollten sie sich wie 349 : 420 oder wie 0,79 : 0,95 verhalten. Diese Abweichung liegt wohl in der Ungleichheit der Elemente und Unregelmässigkeit der Erwärmung.

In den Schliessungskreis der Säule wurden Dräthe von verschiedenen Widerständen λ eingeschaltet. Die Ladungen u des Elektrometers an den Polen der geschlossenen Kette müssten dann der Formel $u = e\,\frac{\lambda}{l}$ entsprechen, wo e die der elektromotorischen Kraft entsprechende Ladung durch die offene Säule, l der Widerstand der gesammten Schliessung ist.

Der Widerstand der Thermosäule L wurde bestimmt, indem erst sie selbst und dann eine entsprechende Länge des Rheostatendrathes in den Schliessungskreis einer Hydrosäule eingefügt wurde, bis beide Male die durch ein Galvanometer angegebene Stromintensität die gleiche war.

Es ergab sich $L = 611$ Zoll des Rheostatendrathes (vgl. indess Beetz, §. 599). Die Ladung e fand sich $= 2{,}235$, und so beobachtete man bei verschiedenen Einschaltungen:

---

[1]) Kohlrausch, Pogg. Ann. Bd. LXXXII, S. 411. 1851*.

λ	$l = L + \lambda$	Berechnet $u = e \frac{\lambda}{l}$	u beobachtet.
4150	4761	1,948	1,92
2240	2851	1,756	1,72
1061	1672	1,418	1,35
531	1142	1,039	0,95

Wurde der Condensator mittelst einer Daniell'schen Kette geladen, so ergab sich ihre elektromotorische Kraft $D = 19,58$.

So ist die elektromotorische Kraft eines Elementes der Thermosäule bei einer Temperaturdifferenz der Löthstellen von 10 bis 15°C.

$$= \frac{e}{769} = \frac{2,26\ D}{769\ .\ 19,58} = 0,00015\ D.$$

604 Die chemischen Wirkungen zeigen die Thermosäulen gleichfalls. So fanden schon Fourier und Oersted (l. c. §. 601), dass die Thermoströme Kupfer aus Kupfersalzen reduciren können, und Becquerel machte ähnliche Beobachtungen. Schon mit einer Säule von 25 Wismuth-Antimonelementen hat Linari eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd zersetzt [1]). Die Wasserzersetzung war wegen der geringen elektromotorischen Kraft der Thermoelemente in Folge der dabei auftretenden, die elektromotorische Kraft der Thermosäule neutralisirenden Polarisation nur schwierig nachzuweisen. Botto [2]) hat indess mit Säulen von 120 Platin- und Eisendräthen Wasser zersetzt [3]).

Leitet man den Strom einer Thermosäule von etwa 18 Paaren von Wismuth-Antimonstäben durch die Spirale eines Breguet'schen Metallthermometers oder durch einen dünnen, im Luftthermometer ausgespannten Drath, so erwärmen sich diese Körper wie durch einen anderen galvanischen Strom [4]).

Auch Funken kann man beim Oeffnen der Schliessung der Thermosäule erhalten. Es ist hierbei vortheilhaft, in den Schliessungskreis eine etwas lange Spirale von übersponnenem Kupferdrath einzufügen, welche innen einen Kern von weichen Eisendräthen enthält, damit der beim Oeffnen der Schliessung entstehende Funke durch den zugleich auftretenden Inductionsstrom verstärkt werde. Das Oeffnen selbst geschieht am besten durch Ausheben einer mit dem einen Pol der Säule verbundenen

---

[1]) Linari, Indicatore sanese, Nro. 50, Dec. 1830, Phil. Mag. [3] Vol. X, p. 414* Pogg. Ann. Bd. XLI, S. 160*. — [2]) Botto, l. c. §. 601. — [3]) Vergl. auch Watkins l. c. §. 601* und Alexander, Pogg. Ann. Bd. XLII, S. 629. 1837. — [4]) Watkins Phil. Mag. Vol. XIV, p. 82. 1839*; Pogg. Ann. Bd. XLVI, S. 497*.

ten Spitze von Kupfer oder Messing aus einem mit dem ande-
rbundenen Gefäss voll Quecksilber, oder indem man die Spitze
mit letzterem Pol verbundene Feile hinüberführt. So erhielten
und Linari[1]) mit 25 Wismuth-Antimonelementen, Watkins[2])
einem Element Funken.

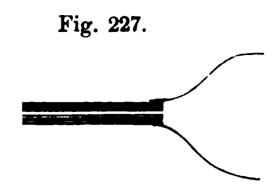
r der Ablenkung der Magnetnadel, die schon bei den
trischen Messungen der Thermoströme erwähnt ist, kann man
Iagnetisirung des weichen Eisens durch Thermoströme leicht
, wenn man dieselben durch eine um einen Stab von weichem
gte Spirale leitet. [Nach Watkins[2]) genügt hierzu schon ein
nent.]

auch durch Thermoströme inducirte Ströme und Erschüt-
chläge in derselben Weise wie durch andere Ströme hervor-
erden können, hat Dove[3]) gezeigt, und Watkins[4]) wiederholt

Thermoelemente eignen sich vorzüglich gut zur Bestimmung 605
ratur verschiedener Körper, da man ihnen beliebige Formen
geringe Dimensionen geben kann, und sie so an die Körper an-
der in dieselben einsenken kann, ohne ihnen eine bedeutende
ige zu entziehen.

lerartiges Element aus einem Wismuth- und Antimonstäbchen
7 dargestellt. Wegen der grossen Zerbrechlichkeit dieser Me-

Fig. 227.



talle construirt man die Elemente in-
dess besser aus Eisen und Platin oder
nach Poggendorff[5]) aus Eisen und
Neusilberdräthen, sei es in Form
eines Drathes, den man um die Kör-
per umlegt oder durch sie hindurch-
zieht, oder in Gestalt von Nadeln, die
man in die zu untersuchenden Körper,
ische und pflanzliche Gewebe, einsticht. In dieser Weise ist das
a. f. S.) abgebildete Element aus einem Eisen- *a* und Neusilber-
geformt. Dasselbe ist bis auf seine, die Löthstelle enthaltende
i einer Glasröhre umgeben. An der Stelle, wo die Dräthe
ntes mit den zum Galvanometer führenden Dräthen *c* und *d*
sind, ist die Glasröhre mit einer mit Eiswasser gefüllten Glas-
eben, um daselbst die Temperatur constant zu erhalten. Die
Elemente werden stark lackirt, um Nebenleitungen zu verhin-
Vill man nur Temperaturdifferenzen, z. B. zwischen den Tempe-
erschiedener Theile des Thierkörpers messen, so löthet man
silberdrath zwischen zwei Eisendräthe, und bringt beide Löth-

inori und Linari, Indicatore sanese. Decbr. 1836; Pogg. Ann. Bd. XL,
[2]) Watkins Phil. Mag. [3] Vol. XI, p. 304*; Pogg. Ann. Bd. XLII, S.
Alexander, l. c. — [3]) Dove, Pogg. Ann. Bd. XLIX, S. 97. 1840*. —
, l. c. — [5]) Poggendorff, Pogg. Ann. Bd. L, S. 250. 1840*.

stellen an die betreffenden Orte. Die Intensität der Ströme misst man am zweckmässigsten an einem Spiegelgalvanometer von der später anzugebenden Construction. Sind die Thermoelemente von dünnem ($^1/_4$ Millimeter dickem) Drath, so nehmen sie in wenigen Secunden die Temperatur der mit ihnen berührten Körper an, und fast in derselben Zeit erreicht der in einer dicken Kupferhülse schwebende Stahlspiegel des Galvanometers seine Ruhelage.

Fig. 228.



Bei geringen Temperaturdifferenzen kann man die der Intensität der Thermoströme entsprechenden Ablenkungen des Spiegels des Galvanometers direct jenen Differenzen proportional setzen; sonst kann man leicht, z. B. bei Anwendung gewöhnlicher Galvanometer durch Einsenken der Thermoelemente in warmes Wasser oder Oel von bekannter Temperatur nach jedem Versuch die Ausschläge des Galvanometers auf wirkliche Temperaturangaben reduciren (vgl. indess auch §. 618).

Für Messung hoher Temperaturen hat Pouillet[1]) die Thermoelemente aus einem Flintenlauf hergestellt, mit dessen Schwanzschraube ein Platindrath fest vernietet ist. Dieser Drath geht durch die Axe des Laufes hindurch und wird durch ein in denselben hineingeschüttetes, isolirendes, schwer schmelzbares Pulver, z. B. Magnesia, von demselben getrennt erhalten. Die vorderen Enden des Laufes und Platindrathes werden mit dem Galvanometer verbunden, die Schwanzschraube wird in die Wärmequelle, z. B. ein Essenfeuer, u. s. f. eingesenkt, dessen Temperatur man bestimmen will. — Die mit diesem „Galvanopyrometer" erhaltenen Resultate sind indess äusserst unsicher, da man nicht wissen kann, in welcher Weise die thermoelektromotorische Kraft zwischen Platin und Eisen sich in sehr hohen Temperaturen ändert.

606 Bei der Untersuchung sehr geringer Temperaturdifferenzen durch ein einzelnes Thermoelement würde der Ausschlag am Galvanometer zu klein werden. Man bedient sich deshalb hierzu der aus mehreren Elementen zusammengesetzten Thermosäulen, deren Einrichtung völlig mit der in §. 601 beschriebenen übereinstimmt, nur dass die Dimensionen der einzelnen Stäbe und Dräthe kleiner genommen werden.

Diese Thermosäulen sind von verschiedener Form angefertigt worden. Man hat sie namentlich zur Bestimmung der Gesetze der strahlenden Wärme verwendet.

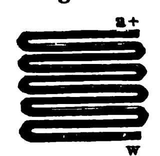
Am gebräuchlichsten zu diesen Zwecken sind zwei Formen der Säule, deren Construction im Wesentlichen von Nobili angegeben ist. Die eine dieser Säulen besteht aus einer Reihe in einer Ebene über einander gelegter Elemente, die aus dünnen, etwa 3 Centimeter langen Stäben von

---

[1]) Pouillet, Compt. rend. T. III, p. 786. 1836*.

Wismuth und Antimon von 1 bis 2 Millimeter im Quadrat Querschnitt in der Fig. 229 angedeuteten Weise zusammengesetzt sind. In der Figur sind die Antimonstäbchen dunkel, die Wismuthstäbchen hell gezeichnet. Man kann diese Stäbchen auch durch schmale Blechstreifen von Eisen und Neusilber oder Eisen und Platin ersetzen. Zwischen je zwei dieser Stäbchen oder Bleche wird ein Stück gefirnisstes Papier gelegt, um ihre Berührung zu verhindern. Die so vorgerichtete Säule wird in ein Kästchen von Blech mittelst eines Kittes so eingesetzt, dass nur die beiderseitigen Löthstellen, welche in gerader Linie über einander liegen, auf beiden Seiten des Kastens hervorsehen. Die beiden Pole der Säule werden durch Dräthe mit zwei auf das Kästchen aufgesetzten und von einander und dem Kästchen durch Elfenbeinringe isolirten Klemmschrauben verbunden.

Fig. 229.



Während diese Säule dazu dient, ein lineares Bündel von Wärmestrahlen auf den einen oder anderen ihrer Löthstellen aufzufangen und so z. B. die Wärme an verschiedenen Theilen des durch ein Prisma gebildeten Spectrums der Sonnenstrahlen oder des durch eine Spalte erzeugten Diffractionsspectrums u. s. f. zu messen, kann man zum Auffangen von Strahlenbündeln von grösserer Ausdehnung eine Reihe linearer Säulen neben einander legen und ihre Enden so mit einander verlöthen, dass beim Erwärmen der auf einer Seite liegenden Löthstellen in allen einzelnen, combinirten Säulen der Thermostrom gleiche Richtung hat. Eine solche, aus beliebig vielen (25 bis 64) Elementen bestehende Thermosäule kann man in einen Kasten einschliessen und ihre Enden mit zwei wohl isolirten Klemmschrauben verbinden, wie dies in Fig. 230 angegeben ist[1]).

Fig. 230.



607 Bei den geringen Temperaturdifferenzen, die mit den Thermosäulen überhaupt beobachtet werden, kann man die erzeugten thermoelektromotorischen Kräfte den Temperaturdifferenzen selbst proportional setzen. Bedient man sich zur Messung der Ströme eines Spiegelgalvanometers, so werden die Intensitäten, also auch die Temperaturdifferenzen den Galvanometerausschlägen direct proportional sein. Verbindet man die Thermosäulen aber mit einem gewöhnlichen Galvanometer, so kann man, auch ohne genauere Vergleichung der Ausschläge der Nadel des Galvanometers mit der Intensität der jedesmal durch dasselbe hindurchgeleiteten Ströme, aus den Angaben des Galvanometers leicht die Temperaturdifferenzen der beiden Seiten der Thermosäule berechnen.

[1]) Vgl. Nobili, Antologia di Firenze Vol. II, p. 47. 1834; Pogg. Ann. Bd. XXXVI, S. 525. 1835*; Munke, Pogg. Ann. Bd. XLVII, S. 451. 1839* u. Andere.

Hierzu stellt man vor das eine Ende der Säule einen mit Wasser und gestossenem Eise oder mit Wasser von der Temperatur des Zimmers gefüllten Blechwürfel, vor das andere Ende in einer genau gemessenen Entfernung einen mit siedendem Wasser gefüllten ähnlichen Würfel und notirt den Ausschlag des Galvanometers. Man entfernt sodann den hinteren Würfel auf die doppelte, dreifache ... n fache Entfernung von der Thermosäule. Die auf die Säule gelangenden Wärmemengen, sowie die durch die betreffenden Ausschläge gemessenen Temperaturerhöhungen ihres erwärmten Endes über die Temperatur des anderen Endes sind dann nur $1/4$. $1/9$ ... $\frac{1}{n^2}$ von den in der ersten Stellung des hinteren Würfels erhaltenen Werthen derselben.

Eine nähere Betrachtung der Messung der Temperaturen durch die Thermoelemente und der dabei erhaltenen Resultate gehört nicht in das Gebiet des Galvanismus.

II. Einfluss der Härte und Spannung der Metalle auf ihre thermoelektrische Stellung.

608 Vom allergrössten Einfluss auf die Stellung der Metalle und Legirungen in der thermoelektrischen Reihe ist ihre Structur, so dass die vorher gegebenen Resultate nur eine beschränkte Bedeutung haben. So fand schon Seebeck[1]), dass harter Stahl, schnell gekühltes Roheisen und die bei langsamer Abkühlung im spröden Zustande erhaltene Legirung von 78 Thln. Kupfer und 22 Thln. Zinn in der Reihe höher, dem Wismuth näher stehen, als dieselben Körper im weichen Zustande, und dass einzelne Legirungen beim Umschmelzen nach dem zweiten Erstarren ihre Stellung in folgender Weise ändern können:

	Fest.	Geschmolzen.	Wiederum erstarrt.
1 Wismuth, 3 Zinn	zwischen Platin und Kupfer	ebenso	zwischen Kupfer und Gold
d'Arcets Metallgemisch	zwischen Silber und Zink	zwischen Kupfer und Gold	zwischen Zink und Stahl
1 Wismuth, 1 Zinn	zwischen Silber und Zink	zwischen Kupfer und Platin	zwischen Zink und Stahl

Erwärmt man daher die Berührungsstelle zweier verschieden dichter oder harter Stücke desselben Metalles, so erhält man gleichfalls Thermoströme.

Diese Ströme sind von Magnus[2]) auf folgende Art untersucht worden:

---

[1]) Seebeck, Pogg. Ann. Bd. VI, S. 159. 1826*. — [2]) Magnus, Pogg. Ann. Bd. LXXXIII, S. 469. 1851*.

Man macht die Hälfte eines durch wiederholtes Ziehen gehärteten Messingstabes durch Ausglühen weich und verbindet seine beiden Enden mit den Enden des Galvanometerdrathes. Beim Erwärmen der Stelle, wo sich der weiche und harte Theil des Drathes berühren, erhält man einen Strom, der durch jene Stelle vom weichen zum harten Theile geht. Man kann die Intensität dieses Stromes verstärken, wenn man auf einen Holzrahmen (Fig. 231) einen an abwechselnden Stellen ausgeglühten und harten Messingdrath in der Weise windet, dass die eine Seite der Windungen (in der Figur mit *h* bezeichnet) hart bleibt, die andere (*w*) weich ist, und die Grenzen der harten und weichen Stellen in den Linien *ab* und *cd* liegen. Verbindet man die Enden dieses Drathes mit den Enden des Galvanometerdrathes und erwärmt die Dräthe an den Stellen *ab* oder *cd*, so giebt die solcher Art gebildete Thermosäule von harten und ausgeglühten Dräthen sehr starke Ströme. Bei derselben Anordnung gehen bei Anwendung folgender Metalle die Ströme durch die erwärmte Berührungsstelle vom weichen zum harten Theile (die beigeschriebenen Zahlen geben die Ausschläge der Nadel des in den Stromkreis eingefügten Galvanometers):

Fig. 231.



Messing	55° C.	Kupfer	18° C.
Silber	46°	Gold mit 9,7% Kupfer .	10°
Stahl	45°	Platin	5°
Silber mit 25% Kupfer .	40°		
Cadmium	25°		

Bei folgenden Metallen geht der Strom durch die erwärmte Berührungsstelle vom harten zum weichen Theile:

Neusilber	34° C.
Zink	30°
Zinn	5°
Eisen	4°

Beim Blei war kein Strom zu bemerken. — Je nach der verschiedenen Härte und Weichheit der Theile der Dräthe ändern sich die Zahlenresultate bedeutend.

Nach E. Becquerel[1]) sollen Eisen und Stahl nach dem Anlassen positiver sein, Kupfer und Silber sich umgekehrt verhalten. —

Nach demselben ändert sich auch die thermoelektromotorische Kraft einer Thermokette aus Kupfer und einer Legirung aus gleichen Aequivalenten Antimon und Cadmium und $^1/_{10}$ des Gewichtes Wismuth, welche gleich

[1]) E. Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. [4] T. VIII, p. 403. 1864*.

0,0116 D ist, beim Anlassen um 6%; das Element Kupfer-Antimon vermehrt ... torische Kraft (0,001033 D) hierbei um 12%; dagegen ... Legirung von 10 Thln. Wismuth und 1 Thl. Antimon ... m thermoelektrischen Verhalten nicht. — Die Veränderu... bschwefelkupfers beim Anlassen haben wir schon §. 597 erwähnt [1]).

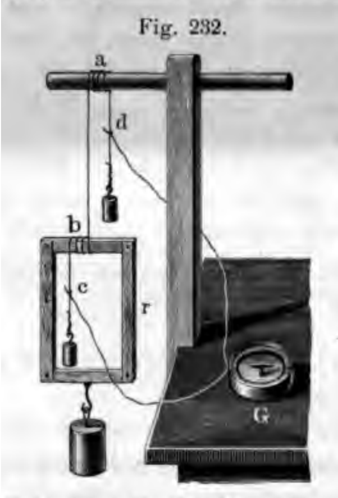
Erhitzt man einen harten Drath an einer Stelle zum Glühen und führt die Flamme dann nach einer Seite langsam am Drath entlang, so erhält man gleichfalls Thermoströme, da hierbei die Contactstellen härterer und weicherer, ausgeglühter Theile des Drathes erhitzt werden.

609 Ebenso wie zwischen Dräthen, welche mittelst des Drathzuges gehärtet und durch Ausglühen weich ge...cht worden sind, findet auch eine thermoelektrische Erregung statt, wen... man die Berührungsstelle zweier Stücke von demselben Metall erhit... ie auf irgend eine andere Weise ungleich gemacht worden sind.

So entstehen zunächst thermoelektrische Differenzen, wenn man einen Theil eines Drathes durch Gewichte spannt.

Thomson[1]) wand einen dünnen, wohl ausgeglühten Eisendrath (Fig. 232) mehrere Male bei a um einen Holzstab, hing an das eine Ende d ein kleines Gegengewicht, und wand das an... Ende bei b um einen Holzrahmen r. ... äusserste Ende c trug wieder ei...nes Gegengewicht. Beide Enden d... hes wurden mit dem Galvanometer G verbunden. An den Rahmen wurde ein schweres Gewicht gehängt. Die Reibung hinderte hierbei den Drath, über den Holzstab oder Rahmen hinzugleiten. Wurde nun durch irgend ein Mittel der Drath bei a oder b auf etwa 100°C. erwärmt, so erhielt man einen mit steigender Belastung des Rahmens wachsenden Strom von dem nicht gespannten Ende des Drathes c oder d durch die erwärmte Stelle zum gespannten Ende ab. Werden die Gewichte am Rahmen r allmählich verringert, so geht die Nadel des Galvanometers auf Null zurück, und bei weiterer Entfernung der Gewichte kehrt sich der Strom um, so dass er jetzt, wo der Drath zwischen a und b eine permanente Dehnung erlitten hat, von dem longitudinal gedehnten zum

Fig. 232.



[1]) Thomson, Phil. Trans. 1856. T. III, p. 711*. Dasselbe Phänomen soll auch schon früher von Babinet beobachtet (aber wohl nicht publicirt?) worden sein (vergl. Le Roux, Ann. de Chim. et de Phys. [4] T. X, p. 217. Note. 1867*.)

gedehnten Theil durch die erwärmte Berührungsstelle geht. — Die
ch temporäre Spannung erzeugte Aenderung des thermoelektrischen
haltens des Eisens ist also gerade entgegengesetzt der nach Aufhebung
elben durch die zurückbleibende permanente Dehnung bewirkten
derung.

Ebenso verhält sich Platindrath.

Auch am Kupfer lässt sich das Resultat zeigen, wenn man nach
mson eine Reihe Kupferdräthe 1 . 2 . 3 . 4 . 5 vertical neben ein-
er hängt, 1 . 3 . 5 . . durch starke, 2 . 4 . 6 . . durch schwache
richte spannt, durch angelöthete Zwischendräthe *a* die Dräthe 1 und
3 und 4, 5 und 6 an Punkten verbindet, welche in einer Horizontal-
e liegen, und in gleicher Weise durch Zwischendräthe *b* die Verbin-
g der Dräthe 2 und 3, 4 und 5 in einer anderen Horizontallinie her-
llt. Wird der erste und letzte Drath mit dem Galvanometer verbun-
n, und werden, etwa durch Anlegen einer heissen Glasplatte, die Löth-
llen *a* oder *b* erwärmt, so zeigt der Ausschlag der Galvanometernadel
, dass ein Strom durch die erwärmten Stellen von den gespannten
den nicht gespannten Kupferdräthen auftritt.

610 Aehnliche Versuche hat Le Roux[1]) angestellt. Er befestigte zwischen
ei Ständern einen Drath in horizontaler Richtung. Derselbe war einer-
s an einen Ring angeknüpft, der mittelst einer Schraube mit Mutter
dem einen Ständer rückwärts gezogen werden konnte, um so den Drath
spannen. In der Mitte ging der Drath durch einen mit geschmolze-
 Paraffin von 200 bis 210° C. gefüllten Kasten, in welchem er von
em, von oben in den Kasten hineinragenden Drath aus gleichem Ma-
al berührt wurde. Letzterer war ebenso, wie das eine Ende des ge-
nnten Drathes mit einem Galvanometer mit astatischer Nadel verbun-
. Vor dem Spannen des horizontalen Drathes ergab sich kein Strom.
Der Strom ging durch die erwärmte Contactstelle in abnehmender
rke vom gespannten zum ungespannten Drath bei Palladium, Eisen,
hl, Platin, Silber, Messing, vom ungespannten zum gespannten Drath
Zink, Kupfer. Diese Resultate stimmen mit denen von Thomson
ht überein, was vielleicht durch die grössere Temperaturerhöhung bei
 Versuchen von Le Roux bedingt sein kann.

611 Auch seitliche Pressung bringt ähnliche Wirkungen hervor. —
omson legte auf die zwei, einander gegenüberstehenden Seitenflächen
er Eisenstange von quadratischem Querschnitte zwei Stücke von hartem
lz und wand um diese einen feinen Eisendrath in etwa 20 Windun-
, welche indess die Eisenstange nirgends berührten. Die Enden des
thes wurden mit dem Galvanometer verbunden. Es wurde die Eisen-
ge mit ihrer einen, mit Holz bekleideten Fläche auf ein anderes Stück

1) Le Roux, Ann. de Chim. et de Phys. [4] T. X, p. 226. 1867*.

harten Holzes gelegt. Auf ihre freien Enden wurden zwei Hö
gestellt, und so die Stange unter eine hydraulische Presse ge
Ehe die Pressung begann, ergab die Erwärmung der seitlichen
des Drathes durch Anlegen eines erhitzten Stückes Glas kaum d
Thermoströme. Wurde aber die Presse in Thätigkeit gesetzt,
die auf der unteren, mit Holz bekleideten Fläche der Eisenstange
den Draththeile zusammengepresst wurden, so zeigten sich beim
men Ströme, welche von den nicht gepressten Theilen du
erhitzten Stellen zu den transversal gepressten flossen. B
hebung des Druckes hörten die Thermoströme fast vollständig au

Werden die Dräthe, statt durch eine hydraulische Presse, a
Seite durch Hämmern zusammengeschlagen, so dass sie dabei ei
manente transversale Zusammendrückung erleiden, so geht de
beim Erwärmen der Berührungsstellen durch dieselben von den g
merten zu den ungehämmerten Stellen.

Bei ferneren Versuchen wurden vierundzwanzig, je 1/2 Zol
cylindrische, von einem weichen Eisenstab abgeschnittene Stück
eine hydraulische Presse in der Richtung ihrer Axe auf die Hälf
Länge zusammengepresst und nachher mit eben so vielen unge
Stücken abwechselnd geschichtet, so dass die Axen der Stücke
Linie fielen. Zwischen die Stücke wurden Quecksilbertropfen z
stellung einer besseren Leitung gebracht, und das erste und letz
mit dem Galvanometer verbunden. Wurde nun um die abwech
Berührungsstellen durch geeignete Röhrenvorrichtungen Wasserda
ein Strom kalten Wassers geleitet, so zeigte das Galvanomete
Thermostrom an, welcher von den nicht gepressten Stücke
die erwärmte Berührungsstelle zu den anderen Stücken ging,
permanente axiale Zusammendrückung erhalten hatten.

Ferner wurden Drathspiralen bis zum Rothglühen erhitzt, in
Wasser abgelöscht und sodann die eine Seite derselben durch Ei
mit einer Gasflamme angelassen. Beim Erwärmen der Berührun
der angelassenen und abgelöschten Theile auf etwa 100° C. erh
bei Eisendräthen einen Thermostrom durch jene Stellen vo
löschten zum angelassenen Theil der Dräthe. — Bei Kup
Messingdräthen ging der Strom vom angelassenen zum ab
ten Theil.

612 Eisendräthe, welche eine starke permanente Torsion
hatten, dann auf einen Rahmen gewickelt und durch Erhitzen auf
Seite weich gemacht waren, gaben beim Erwärmen der Berühru
beider Seiten Ströme, welche durch die Contactstellen vom tord
weichen Theil gingen. — Bei Kupferdräthen war die Richtung u

Stellen wir die hier erhaltenen Resultate zusammen, so
Thomson der beim Erwärmen der Berührungsstelle erhaltene
strom beim

Eisen:	durch die Berührungsstelle
ır gedehnt	vom nichtgedehnten zum gedehnten,
ent gedehnt.	„ gedehnten zum nichtgedehnten.
ır transversal zusammengeückt	„ nichtgedrückten zum gedrückten,
ent transversal zusammendrückt	„ gedrückten zum nichtgedrückten,
ent axial gepresst. . . .	„ nichtgepressten zum gepressten,
rch Ablöschen	„ abgelöschten zum angelassenen,
rch Tordiren	„ tordirten zum weichen.
Kupfer	
ır gedehnt	vom gedehnten zum nichtgedehnten,
rch Ablöschen	„ angelassenen zum abgelöschten,
rch Tordiren	„ weichen zum tordirten Theil.

ı verhält sich hiernach Eisen und Kupfer gerade entgegengesetzt, : temporären Aenderungen der Dichtigkeit bringen die entgegenɜn Wirkungen hervor, wie die permanenten, nach Aufhebung der ɪtalt verändernden Kräfte zurückbleibenden Dichtigkeitsänderun- · Die longitudinale Dehnung bringt dieselbe Wirkung hervor, wie ɪsversale Pressung, welche letztere ja stets auch mit der ersteren len ist. Beim Ziehen eines Eisendrathes durch einen Drathzug ɪgleich eine permanente longitudinale Dehnung und transversale ɑenpressung erzeugt, und es entsteht, wie die Versuche von Mag- zeigt haben, beim Erwärmen der Berührungsstelle ein Strom vom ɪen zu dem durch Erhitzen erweichten Theil des Drathes.

613 ɪf der verschiedenen Dichtigkeit oder Elasticität der ɑlle nach verschiedenen Richtungen beruhen die Thermo- welche man häufig beobachtet, wenn man bestimmte Punkte von ɪnden Krystallen erwärmt. Schneidet man z. B.[1]) aus einem Krystall ɪsmuth einen Stab, in welchem die Spaltungsebenen gegen die Axe , sind, verbindet seine Enden mit dem Galvanometer und legt ihn tal, so dass die Spaltungsebenen nach unten dachartig abfallen, so man, wenn man ihn von unten erwärmt, einen Thermostrom, der ɪb in der Richtung des Abfalls der Spaltungsebenen nach unten iesst. — Legt man den Stab so, dass die Spaltungsebenen vertical so erhält man beim Erwärmen des Stabes von unten keinen Strom. — Stäbe mit geneigten Spaltungsebenen erhält man häufig, wenn man th in einer Glasröhre schmilzt und dann langsam erkalten lässt.

'ranz, Pogg. Ann. Bd. LXXXV, S. 363. 1851*.



Thermostrom durch Punkt a, welcher z. B. in der Richtung
nach d fliesst, und sich zum Theil in den oberen kälteren Th
ausgleicht. Ein anderer Theil des Stromes verzweigt si
das, die Enden des Stabes verbindende Galvanometer, wol
in der Richtung cb durchfliesst.

614 Auch die pyroelektrischen Krystalle können bei ih
Veranlassung zur Bildung galvanischer Ströme geben.
E. du Bois-Reymond[1]) bei Verbindung der Enden eines Tu
mit einem Galvanometer von 24500 Windungen und Erh
stalls deutliche Ablenkungen der Nadel erhalten.

An besser leitenden Krystallen hat Friedel[2]) dur
von galvanischen Strömen beim Erwärmen pyroelektrische
nachgewiesen. Bei diesen Versuchen ist es nöthig, wo
Platten der Krystalle etwa zwischen zwei Platindräthen
die mit dem Galvanometer verbunden sind, und sie in eine
durch ein Wasserbad erwärmten Raume zu erhitzen. Di
müssen die Krystalle an möglichst gleich grossen Stellen l
entstehen schon in Folge der ungleich schnellen Erwärmung
stets Thermoströme, wie sich z. B. auch bei Berührung der
Basis eines Tetraëders von Kupfer mit Platindräthen und l
selben Ströme zeigen.

Bei diesen Versuchen, die stets mit planparallelen Pla
wurden, zeigte Fahlerz sehr deutlich vier pyroelektris
parallel den Diagonalen des Würfels liegen. Beim Erhit
Strom durch den Krystall von der Basis des Tetraëders zu
Masse des Fahlerzes ist dabei thermoelektrisch positiver als

ation derselben mit einem Pentagondodecaëder) in der Art gestreift, dass diagonal gegenüber liegenden Ecken nicht ohne Weiteres mit gleichigen Flächen zur Deckung gebracht werden können; man sollte also denselben die Existenz von vier diagonalen pyroelektrischen Axen, wie m Boracit, vermuthen. Findet man nun auch beim Erwärmen thermoktrische Erregungen, so lassen sich dieselben doch nicht ohne Weiteres f jene Axen zurückführen.

Auf den Würfeln von Schwefelkies von Traversella bemerkt man fein streifte und ungestreifte Stellen. Berührt man zwei Punkte der steren oder letzteren mit einem heissen und einem kalten Platindrath, lche beide mit dem Galvanometer verbunden sind, so fliesst im erste- Fall der Strom durch das Galvanometer vom kalten zum heissen tindrath, im zweiten Fall in umgekehrter Richtung, so dass also se Flächen entgegengesetzt hemiëdrischen Krystallen anzugehören einen.

Nach G. Rose[1]), welcher gegen zwei gegenüber liegende Flächen der rstalle zwei vorn abgerundete und mit dem Spiegelgalvanometer verdene Kupferdräthe presste, von denen der eine nahe am Krystall rärmt wurde, lassen sich die Krystalle von Eisenkies in positive, seits des Antimons in der thermoelektromotorischen Reihe stehende, l negative, jenseits des Wismuths stehende, unterscheiden, von denen ersteren die hemiëdrischen Flächen des Pyritoëders (erster Stellung) allel den Grundkanten, letztere die Flächen des Pyritoëders (zweiter llung) senkrecht gegen die Grundlinien gestreift zeigen.

Bei verschwindender Streifung kann das thermoelektrische Verhalten r die Natur der Krystalle entscheiden; ebenso bei Zwillingen ohne tliche Trennungsflächen der Individuen, von denen theils gleichartige, ils ungleichartige mit einander verwachsen sind. Beim Kobaltglanz eiden sich die Individuen ebenfalls in positive und negative. Die eifung tritt weniger hervor; indess kann man die Krystalle schon von nherein daran unterscheiden, dass, analog wie beim Eisenkies, bei den itiven die Hexaëderflächen, bei den negativen die Octaëderflächen vorrschen, und bei letzteren allein das stumpfere, gestreifte (beim Eisennz selten vorkommende Pentagondodecaëder hinzutritt.

Auf diesem entgegengesetzten Verhalten beruht es, dass schon Hanl[2]) fand, dass ein octaëdrischer Krystall von Glanzkobalt über Wismuth, würfelförmiger unter Antimon, Würfel und Octaëder von Schwefels über Wismuth, hemiëdrische Krystalle desselben und Graueisenkies er Antimon standen. Analog fand später auch Marbach[3]) Krystalle Schwefelkies und Kobaltglanz, welche sich gerade auf die beiden entgengesetzten Stellen der thermoelektrischen Reihe stellen. Die Krylle wurden zwischen Metalldräthe oder Bleche gelegt, die mit dem Gal-

---

[1]) G. Rose, Pogg. Ann. Bd. CXLII, S. 1. 1871*. — [2]) Hankel, Pogg. Ann. Bd. I, S. 201. 1844*. — [3]) Marbach, Compt. rend. T. XLV, p. 705. 1857*.

vanometer verbunden waren, und von denen der eine vor dem
erhitzt war. Auch wurden von Marbach zwei Krystalle von S
kies und Kobaltglanz zwischen den Dräthen an einander gepresst u
Contactstelle mit dem Löthrohre erhitzt. Sie ordneten sich nach
der thermoelektrischen Reihe folgendermaassen: Schwefelkies I,
glanz I, Wismuth mit 3% Antimon, Wismuth, Antimon, Antimon
Zinn, Kobaltglanz II, Schwefelkies II.

Bei diesen Versuchen ist zu beachten, ob die Krystalle mit
gelegten Blechen und Dräthen zusammen auf gleiche Temperatur
werden, wo während der Temperaturänderung ein pyroelektrisch
auftritt, oder ob, wie bei den letzten Versuchen, einseitig eine Erw
der Contactstelle des einen Drathes mit dem Krystall eintritt. I
rem Falle kann einmal während der Temperaturänderung ein p
trischer Strom, dann aber auch, und wohl überwiegend, durch d
peraturdifferenz ein thermoelektrischer Strom entstehen.

615 Durch diese Versuche erklären sich die vielfachen und unr
sigen Ströme, welche man beim Erwärmen von krystallinischen
erhält, die im geschmolzenen Zustande in verschiedene Formen
Ringe, Parallelepipede, Kegel[1]) gegossen worden sind. In Folge
gleichmässigen Erkaltung nehmen diese Körper an verschiedenen
eine verschiedene Structur an. Setzt man daher neben dieselb
Magnetnadel oder verbindet zwei Stellen derselben mit einem
meter, so erhält man verschiedene Ablenkungen der Nadel, we
die eine oder die andere Stelle der Körper erwärmt. Zuweilen
in gegossenen Stäbchen von Wismuth von wenigen Zollen Länge
hitzung verschiedener Stellen der entstehende Thermostrom
6mal seine Richtung. Eine genauere Untersuchung zeigt dann
eine entsprechende Aenderung des Blätterdurchganges. — Die Auf
von Gesetzmässigkeiten bei diesen Versuchen würde nicht zu all
ren Resultaten führen, da die Bedingungen allzu willkürlich sin
auch §. 616).

616 Wie zwischen nicht homogenen Theilen desselben Metalles,
auch häufig beim Aneinanderlegen zweier verschieden dicke
des gleichen Metalls und Erwärmen der Berührungsstelle Therm
beobachtet. Wird ein dicker Drath zur Hälfte durch Abdrehen
gemacht, werden sodann seine Enden mit dem Galvanometer ve
und die Berührungsstelle des dickeren und dünneren Theils erw
entsteht nach Magnus (l. c.) freilich kein Thermostrom. In die
waren aber die Metalle zu beiden Seiten der erwärmten Stelle
gleichen Cohäsionsverhältnissen.

---

1) Seebeck, Pogg. Ann. Bd. VI, S. 259. 1826*; Yelin, Gilb. Ann. B
S. 361*; Sturgeon in Becquerel, Traité d'Elektricité T. II, p. 41* u. Ander

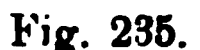
In ähnlicher Weise sollte kein Strom entstehen, wenn man z. B. in a dicken Messingdrath $A\,B$ (Fig. 234) bei e einen Einschnitt einfeilt und den Stab dicht neben demselben an der einen Seite erwärmt. Ist aber der Einschnitt tief genug, so erhält man nach Le Roux [1]) hierbei einen um so stärkeren Strom, je tiefer der Einschnitt ist. Den Grund dieser Stromeserzeugung sieht Le Roux in ungleichen Spannungen, die durch Wärmeverbreitung hervorgebracht werden. Wird z. B. die Seite B mt, so würde durch die verjüngte Stelle e hindurch der mittlere von A erwärmt werden und sich ausdehnen, während die äusseren bleibenden Theile sich nicht in gleichem Maasse ausdehnten und so inneren Theile drückten. Entsprechend würde der mittlere Theil durch die Ableitung der Wärme durch e kälter sein als die perischen Theile und so eine Dehnung eintreten, während der Theil e lich im ungespannten Zustande wäre. Hierdurch kann dann enthend den Versuchen mit gespannten Dräthen der Strom von dem nten zum ungedehnten Theil des Metalles, d. h. von B durch e nach essen.

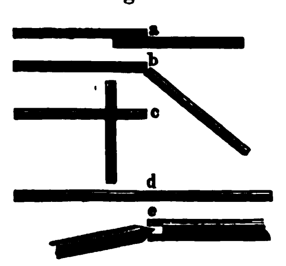
Fig. 234.



Analog erhält man nach Le Roux einen Thermostrom, wenn man Dräthe wie in Fig. 235, a, b oder c, zusammenlegt, nicht aber, wenn man sie wie in Fig. d mit ihren ganzen Querschnitten an einander presst und auf der einen Seite der Berührungsstelle erhitzt. Aehnlich erhält man einen schwächeren Thermostrom, wenn man zwei Dräthe von der Form Fig. 235 e in gerader Richtung zusammenpresst und auf einer Seite der Contactstelle erwärmt, einen stärkeren, wenn man sie in schräger Richtung an einander presst.

Fig. 235.





In ähnlicher Weise werden in erwärmten Metallmassen, in denen rch die ungleichmässige Wärmevertheilung Spannungen eintreten, ermoströme entstehen.

Erwärmt man z. B. gebogene Dräthe, Spiralen u. s. f. an einer Stelle, werden auch in ihnen Thermoströme zwischen den ausgedehnten und sammengepressten Theilen eintreten.

Ueber die Entstehung der Thermoströme beim Erhitzen eines zu nem Knoten geschürzten Platindrathes auf einer Seite des Knotens he weiter unten.

---

[1]) Le Roux, Ann. de Chim. et de Phys. [4] T. X, p. 221. 1867*.

III. Einfluss höherer Temperaturen. Umkehrung der Stromesrichtung.

617 Wir haben schon §. 587 angeführt, dass nur innerhalb enger Grenzen die elektromotorische Kraft der Thermoelemente der Temperaturdifferenz ihrer Löthstellen proportional ist. Bei grösseren Temperaturdifferenzen treten Abweichungen hiervon, ja sogar zuweilen Umkehrungen der Stromesrichtung ein.

Dieser Mangel an Proportionalität ist unter Anderen von Draper[1] nachgewiesen worden. Er erhitzte die Löthstelle zweier, an einander gelötheter Dräthe in Wasserdampf oder in einer tubulirten Retorte in Quecksilberdampf und kühlte die Quecksilbernäpfe, durch welche die Enden der Dräthe mit dem Drathe des Galvanometers verbunden waren, durch Eiswasser auf 0° ab.

Die Intensität der Ströme wurde durch die Drehung des die Nadel des Galvanometers tragenden Glasfadens gemessen, welche erforderlich war, um die Nadel stets auf Null zurückzuführen. Es ergaben sich die Intensitäten:

Temperatur der Löthstelle	50° C.	100° C.	280° C.
		Intensität:	
Kupfer-Eisen	93	176	233
Silber-Palladium	65	147	613
Eisen-Palladium	112	223	631
Platin-Kupfer	11	26	122
Eisen-Silber	89	137	244
Eisen-Platin	28	56	248.

618 Regnault[2]) hat gleichfalls gezeigt, wie wenig die Intensität der Thermoströme proportional der Temperaturdifferenz der Löthstellen der Thermoelemente ist.

Zwei ╔═══╗ förmige Stäbe von Wismuth und Antimon wurden isolirt mit ihren Seitenflächen parallel neben einander gestellt und an ihren Enden verlöthet. Sodann wurde der eine der Stäbe an der oberen Biegung durchschnitten, und seine beiden Schnittflächen wurden mit den Leitungsdräthen verbunden. Ein aus einem Eisen- und Platindrath gebildetes Element hatte eine ähnliche Form. Die Löthstellen wurden in Glasröhren erwärmt, welche mit Oel gefüllt waren und in Bädern standen, deren Temperatur durch Quecksilberthermometer abgelesen wurde. Dann wurden beide Thermoelemente gegen einander in den Stromkreis des Galvanometers eingeschaltet, die eine Löthstelle eines jeden auf einer constanten Temperatur erhalten und die andere Löthstelle so stark

[1]) Draper, Phil. Mag. Vol. XVI, p. 451. 1840*. — [2]) Regnault, Mémoires de l'Académie des Sciences, T. XXI, p. 240. 1847*.

wärmt, dass die Ströme beider Thermoelemente sich im Galvanometer gerade aufhoben.

Die dabei erforderlichen, correspondirenden Temperaturen der Löthstellen des Wismuth-Antimon- und Eisen-Platinelementes betrugen bei einer Beobachtungsreihe, bei der die kalten Löthstellen respective die Temperaturen 18° und 21° C. besassen:

Eisen-Platin.	Wismuth-Antimon.
78,97°	4,94
131,55	8,20
140,49	8,52
153,04	9,53
184,11	10,89
225,11	12,54
282,25	14,08

Bei verschiedenen Versuchsreihen ergaben sich hierbei grosse Unregelmässigkeiten im Gange beider Elemente; manchmal fanden plötzliche Sprünge statt, und häufig waren die beim Abkühlen und wiederholtem Erwärmen erhaltenen Resultate nicht mehr dieselben, wie beim ersten Erwärmen. Auch wenn die Löthungen vermieden wurden, indem als Thermoelement ein halbkreisförmig gebogenes und auf seiner oberen Seite aufgefeiltes Eisenrohr benutzt wurde, an dessen beide geschlossene Enden im Inneren zwei Platindräthe angeschweisst wurden, welche oben hinausgeleitet waren, zeigten sich ähnliche Unregelmässigkeiten. — Bei Wismuth-Antimonelementen nimmt schon zwischen 15 bis 35° die elektromotorische Kraft, welche einer Temperaturdifferenz der Löthstellen von 1° C. entspricht, mit der Temperaturerhöhung ab. Eisen-Platinelemente zeigen eine geringere Aenderung der elektromotorischen Kraft; Eisen-Kupferelemente zeigen bei 240° bei einer Temperaturänderung der einen Löthstelle um 20 bis 30° kaum eine Aenderung ihrer elektromotorischen Kraft. Bei weiterer Erwärmung nimmt dieselbe sogar ab.

Es sind hiernach die Thermoelemente nur mit grosser Vorsicht zu Temperaturmessungen zu verwenden.

Bei den Versuchen des Verfassers betrug in ähnlicher Weise die thermoelektromotorische Kraft für eine Temperaturdifferenz der Löthstellen von 1° C.: 619

Silber-Stahl	zwischen 0 und 15°	2,80
	" " " 45	2,79
	" " " 57	2,69
	" " " 70	2,64
	" " " 88	2,62
Kupfer-Eisen	" " " 35	3,90
	" " " 48	3,80
	" " " 61	3,73
	" " " 76	3,61
	" " " 82	3,56
Messing-Eisen . . .	" " " 80	4,67
	" " " 78	4,37
Kupfer-Neusilber . .	" " " 32	3,54
	" " " 72	3,22

In den meisten Fällen nimmt also mit Erhöhung der Temper die thermoelektromotorische Kraft für gleiche Temperaturdifferenzen Löthstellen ab.

620 Bei höherer Temperatur sind nach E. Becquerel[1]) die the elektromotorischen Kräfte E eines Platin-Palladiumelementes, de eine Löthstelle auf 0°, dessen andere auf die Temperatur t gebracht w

t = 0 100 200 300 400 500 600 800 1000 1200 14(
E = 0 100 216,0 339,9 457,3 625,8 813,4 1242,2 1711,0 2236,5 28(

Das Element Tellur-Neusilber giebt ebenso (D = 1):

t = 0 11,7 97,9 213,6 285,0
E = 0 0,0039 0,0333 0,0626 0,0719.

Das Element 2 Gewthle. Antimon, 1 Zink-Neusilber:

t = 0 100 200 300 358,5 Schmelzp. d. Legirung (46(
E = 0 0,0088 0,0140 0,0294 0,0401 0,0713.

Das Element Halbschwefelkupfer-Neusilber (stark wirkend

t = 100 200 300 358,5 400 500 600 800
E = 0,0340 0,0598 0,0870 0,1075 0,1263 0,2175 0,2840 0,3806.

Bei anderen Elementen der letzteren Art sind Anfangs die therm elektromotorischen Kräfte kleiner, nähern sich aber den angeführten höheren Temperaturgraden.

---

1) E. Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. [4] T. VIII, p. 426. 1866.

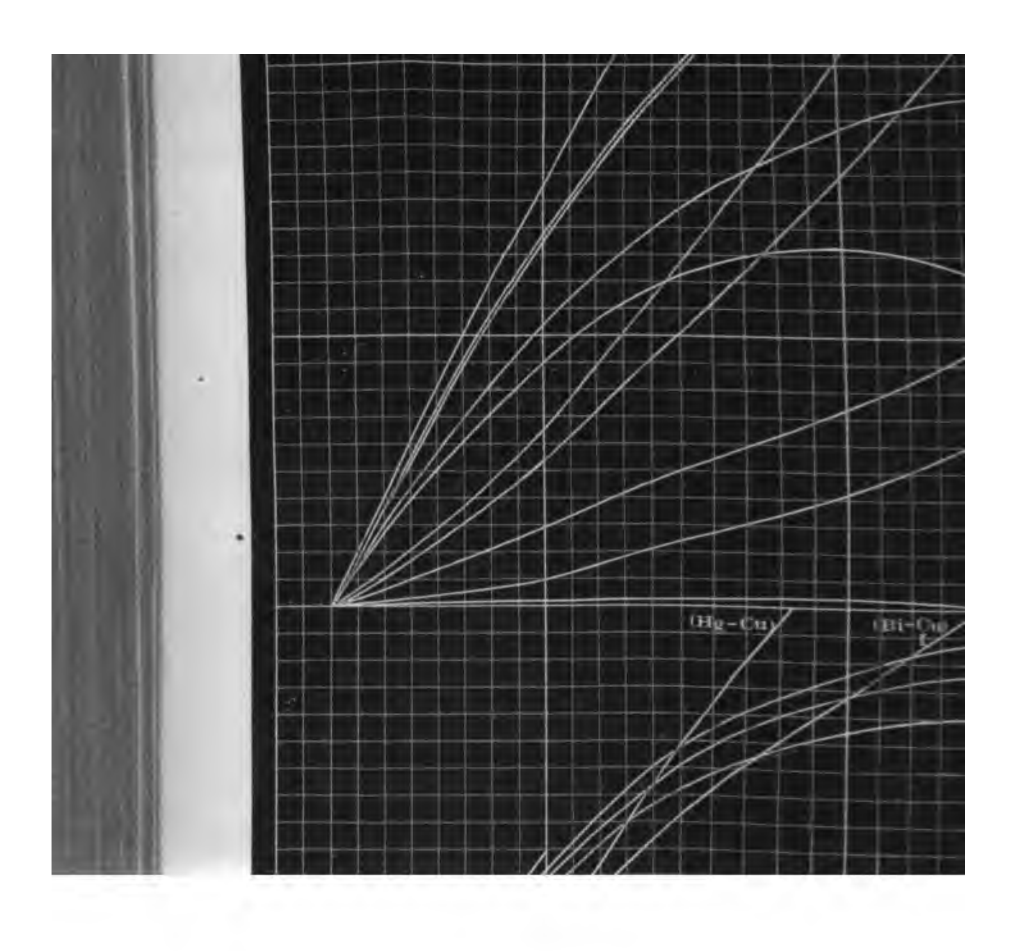
Bei weiterer Temperaturerhöhung treten diese Abweichungen noch
tlicher hervor, die thermoelektromotorische Kraft erreicht ein Maxi-
m und nimmt dann wieder ab.

Auch Gaugain [1]) hat einige ähnliche Resultate erhalten. Als Nor- 621
lelement diente ein Element Wismuth-Kupfer, etwa von der Fig. 223
600) gezeichneten Form (der Wismuthbügel war 3mm dick, sein hori-
ıtaler Schenkel war 87mm, seine verticalen 44mm lang, die angelöthe-
Kupferdräthe $^1/_2$mm dick). Obgleich verschiedene derartige Elemente,
ınbar in Folge der verschiedenen krystallinischen Structur des Wis-
ths, verschiedene elektromotorische Kräfte zeigten, so war doch bei
n zwischen 20 und 100°, wie schon Pouillet angegeben, ja auch
eu bis 160°, wenn die eine Löthstelle auf 20° erhalten, die andere
ärmt wurde, die elektromotorische Kraft der Temperaturdifferenz der
hstellen proportional. Gold-Kupfer- und Kupfer-Silberelemente ver-
ten sich ebenso; sie sind leicht von constanter elektromotorischer Kraft
erhalten; indess ist dieselbe sehr schwach. Die Elemente waren ver-
ieden gebildet, theils aus unmittelbar verlötheten Dräthen, theils aus
J förmigen Glasröhren, in denen sich Quecksilber befand, und in deren
ne Schenkel Metalldräthe gesenkt waren; theils aus zwei Dräthen,
lche in ein unten geschlossenes Glasrohr eingesenkt waren, welches ein
nig Loth enthielt. Dasselbe wurde bis zum Schmelzen erhitzt und
nn erkalten gelassen. Der eine der Dräthe wurde mit einer Glasröhre
auf sein Ende umgeben, um seitliche Contacte zu vermeiden.

Die eine Löthstelle des zu untersuchenden Elementes befand sich
ist in einem auf bestimmte Temperaturen erwärmten Gefäss, die Löth-
llen des Wismuth-Kupfernormalelementes standen in zwei Gefässen,
en eines auf der kälteren Temperatur (20°) erhalten wurde und zu-
ich die zweite Löthstelle des ersten Elementes aufnahm; deren ande-
auf eine erhöhte Temperatur gebracht wurde, bis bei der Verbindung
Elemente gegen einander ein in den Schliessungskreis eingeschalte-
Galvanometer keinen Strom angab.

Die Curven, Fig. 236 (a. f. S), ergeben die gewonnenen Resultate. In
selben bedeuten die Abscissen die Temperaturen der heisseren Löth-
lle, während die Temperatur der kälteren Löthstelle constant 20° C.
rug; die Ordinaten geben die entsprechenden elektromotorischen Kräfte.
e Ordinaten der den Elementen Bi-Sb und Bi-Cu zugehörenden Cur-
n sind auf $^1/_{10}$ verkleinert gezeichnet. Sie zeigen sehr deutlich die
i höheren Temperaturen erfolgende Abnahme der elektromotorischen
äfte und die Umkehrung der Ströme, wenn die zwei Löthstellen des-
ben Elementes bei einer höheren Temperatur dieselbe Temperatur-
ferenz erhalten, wie bei einer niederen. Dass auch hier alle numeri-

[1]) Gaugain, Ann. de Chim. et de Phys. [3] T. LXV, p. 5. 1862*.



(Hg - Cu)

hen Resultate wesentlich von der Structur der Metalle beeinflusst wer-
n dürften, folgt schon aus dem früheren.

Nach diesen Erfahrungen kann man nicht mehr, wie in §. 587, die 622
ermoelektromotorischen Kräfte, welche durch die Erwärmung der einen
nd anderen Löthstelle über die Temperatur der Umgebung τ hinaus bis
den Temperaturen $\tau + t_1$ und $\tau + t_2$ erzeugt werden, proportional
en Temperaturerhöhungen t_1 und t_2 setzen; vielmehr werden wir sie
urch die rein empirischen Formeln

$$\left.\begin{aligned} E_{t_1} &= b t_1 + c t_1^2 + d t_1^3 + \\ E_{t_2} &= b t_2 + c t_2^2 + d t_2^3 + \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots 1)$$

sdrücken. Die durch die Erwärmung beider Löthstellen zusammen im
hliessungskreise erzeugte thermoelektromotorische Kraft ist dann

$$E_{(t_1 - t_2)} = E_{t_1} - E_{t_2} = b(t_1 - t_2) + c(t_1^2 - t_2^2) + d(t_1^3 - t_2^3) \ . \ . \ 2)$$

Nach den Versuchen von Avenarius[1]) genügt für die gebräuch-
chen Thermoelemente von Kupfer-Eisen, Silber-Zink, Platin-Blei, Silber-
isen, Neusilber-Stahl, Kupfer-Stahl, Kupfer-Zink die Hinzufügung des
uadratischen Gliedes; so dass

$$\left.\begin{aligned} E_{(t_1 - t_2)} &= b\,(t_1 - t_2) + c\,(t_1^2 - t_2^2)\} \\ &= (t_1 - t_2)\,\{b + c\,(t_1 + t_2)\} \end{aligned}\right. \quad \ldots\ldots 3)$$

t.

Der Werth der thermoelektromotorischen Kraft $E_{(t_1 - t_2)}$ wird so-
it Null für die Temperaturerhöhungen $t_{1,0}$ und $t_{2,0}$

1) wenn $t_{1,0} = t_{2,0}$, also beide Löthstellen gleiche Temperatur haben,

2) wenn $b + c\,(t_1 + t_2) = 0$, oder $t_{1,0} + t_{2,0} = -\frac{b}{c}$ . . 4)

Das Maximum der thermoelektromotorischen Kraft ergiebt sich bei
r Differentation, wenn

$$t_1 - t_2 = -\frac{b}{2c}$$

er nach Gleichung 4), wenn

$$t_1 - t_2 = \frac{t_{1,0} + t_{2,0}}{2} \quad \ldots\ldots\ldots 5)$$

Erhalten wir also die eine Löthstelle auf der Temperatur der Um-
bung, so dass $t_{1,0} = 0$ ist, so wird das Maximum des Stromes bei einer
mperaturerhöhung T eintreten, die die Hälfte derjenigen Tempera-
rerhöhung T_0 der anderen Löthstelle ist, bei welcher der Strom wie-
rum verschwindet.

Für denselben Fall reducirt sich die Gleichung 3) auf

$$E_{t_2} = b\,t_2 + c\,t_2^2,$$

[1]) Avenarius, Pogg. Ann. Bd. CXIX, S. 406. 1863*.

welche für t_2 die Werthe

$$t_2 = -\frac{b}{2c} \pm \sqrt{\left(\frac{b}{2c}\right)^2 - \frac{E_{t_2}}{c}}$$

giebt. Dieselbe elektromotorische Kraft E_{t_2} tritt also für zwei Tempe-turerhöhungen t_2 ein, von denen die eine ebenso weit unter der Tem-ratur des Strommaximums liegt, wie die andere darüber. Trägt man d Temperaturen als Abscissen, die elektromotorischen Kräfte als Ordin auf, so wird die dadurch erhaltene Curve der thermoelektromotori Kräfte von ihrem Maximum nach beiden Seiten gleichmässig abfalle

Bei den Versuchen von Avenarius waren die Thermoelemente einem Drath gebildet, an dessen Enden zwei Dräthe eines ander talles gelöthet waren. Die Löthstellen waren in gebogene Gla eingefügt, die in kupfernen Luftbädern erwärmt wurden. Die Inte der Ströme wurde an einem Spiegelgalvanometer abgelesen. Es wu theils die eine Löthstelle auf möglichst constanter Temperatur erh und die andere erwärmt, theils die Temperatur beider Löthstellen s verändert, dass stets die Stromintensität gleich Null war. Es wurd hierdurch verschiedene Werthe $t_{1,0}$ und $t_{2,0}$ erhalten und direct die Temp ratur des Maximums $\frac{t_{1,0} + t_{2,0}}{2}$ bestimmt. Die Temperaturerhöhungen t wurden von dem gewöhnlichen Nullpunkt des Thermometers an gezählt. So ergab sich für

Silber-Eisen:	$E = (t_1 - t_2)\{$	$3,29424 - 0,00737\ (t_1 + t_2)\}$
Silber-Zink:	$E = (t_1 - t_2)\{$	$- 0,298734 + 0,002143\ (t_1 + t_2)\}$
Kupfer-Eisen:	$E = (t_1 - t_2)\{$	$0,9653 + 0,00175\ (t_1 + t_2)\}$
Platin-Blei:	$E = (t_1 - t_2)\{$	$0,085 + 0,0046\ (t_1 + t_2)\}$

Für das Maximum des Stromes ist die Temperatur bei

Silber-Eisen 223,5° Silber-Zink 69,7 Kupfer-Eisen 275,8.

Für Platin-Blei war kein Maximum zu beobachten; nach der For müsste es bei — 22,96° liegen.

622a. Kohlrausch und Ausmann[1]) finden die thermoelektromotoris Kraft E folgender Ketten, deren Löthstellen auf 16° C. und t^0 erhalten w den:

Neusilber-Kupfer	$E =$	$0,0001549\ t + 0,000000291\ t^2$
Kupfer-Eisen	$=$	$0,0000969\ t - 0,000000149\ t^2$
Neusilber-Eisen	$=$	$0,0002476\ t + 0,000000196\ t^2$

mittelst der Compensationsmethode. Die Einheit von E ist aus der Web schen elektromagnetischen Einheit der Stromstärke und der Sieme schen Widerstandseinheit abgeleitet, nach denen die elektromotori Kraft des Daniell'schen Elementes (mit verdünnter Schwefelsäure

[1]) Kohlrausch, Pogg. Ann. Bd. CXLI, S. 456. 1870. Göttinger Nachr. Aug. 17. S. 400*.

1,06 specif. Gew.) gleich 10,71, die des Grove'schen Elementes gleich 19,98 sich ergiebt.

Bei noch grösseren Temperaturdifferenzen kann sogar der Strom 623 der Thermoelemente sich auf Null reduciren, und es können sogar Umkehrungen der Stromesrichtung eintreten.

Schon Seebeck fand unter vielen anderen Beobachtungen, dass Kupfer bei höheren Temperaturen in der thermoelektrischen Reihe unter Platin und Gold, ja selbst unter Stahl, Messing aber zwischen Blei und Zinn steht. Diese Umkehrung des Stromes ist sodann von Cumming[1]) bei Combination von Eisen mit Silber, Kupfer, Gold, Messing, Zink beobachtet worden.

Löthet man einen Eisendrath zwischen zwei Kupferdräthe[2]), die man mit dem Galvanometer verbindet, erhält die eine Löthstelle auf 0°, und erwärmt die andere, so nimmt zuerst die Intensität des Thermostromes, der durch die erwärmte Löthstelle vom Kupfer zum Eisen geht, bis 140° zu einem Maximum zu; dann nimmt sie wieder ab bis etwa 300° C., wo sie Null ist. Bei noch höherer Temperatur erhält man einen entgegengesetzten Strom. Selbstverständlich ist es, dass, wenn man die erste Löthstelle nicht auf 0°, sondern z. B. auf 100° bringt, diese Umkehrung schon bei einer niederen Temperatur eintreten muss. Hat man daher z. B. die eine Löthstelle auf 0° belassen, die andere so stark erwärmt, dass nur noch ein sehr schwacher Strom vorhanden ist, so kehrt sich derselbe beim Erwärmen der ersten Löthstelle auf 100° um[3]).

In gleicher Weise ist nach Becquerel (l. c.) die elektromotorische Kraft

der Thermoelemente	im Maximum bei	und Null bei
Zink-Silber	120° C.	225° C.
Zink-Gold	70° C.	150° C.

Bei stärkerem Erwärmen kehrte sich auch hier die Richtung des Thermostromes um. Die nicht erwärmte Löthstelle hatte hierbei die Temperatur 0°.

Naoh Hankel[4]), welcher zwei mit den Enden des Galvanometer- 62 drathes verbundene Dräthe an ihren freien Enden zusammenpresste und sie dort in einem Reagirglase, dessen Temperatur durch ein hineingesenktes Thermometer gemessen wurde, mittelst eines Sandbades erwärmte, tritt das Maximum und die Umkehrung bei folgenden Temperaturen ein:

---

[1]) Cumming, Annals of Phil. 1823, June, p. 427; Schweigg. Journ. Bd. XL, S. 320*. — [2]) Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. T. XXXI, p. 371. 1826*; Pogg. Ann. Bd. IX, S. 345*. Traité d'Elektricité T. II, p. 49. 1834*. — [3]) Svanberg, Pogg. Ann. Ergbd. III, S. 153. 1853*. — [4]) Hankel, Pogg. Ann Bd. LXII, S. 491. 1844*.

	Maximum.	Umkehrung.
Zink-Eisen	**148°**	**252°**
Zinn-Eisen	**167**	—
Kupfer-Eisen	**169**	**270**
Silber-Eisen	**184**	**295**
Gold-Eisen	**195**	—
Messing-Eisen	**206**	—
Blei-Eisen	**235**	—
Zink-Silber	—	**155**
Zink-Kupfer	—	**171**
Gold-Messing	—	**224**

Hierdurch ändert sich nach Hankel[1]) die thermoelektrische l mit Erhöhung der Temperatur folgendermaassen ab:

Bei geringen Temperaturunterschieden der Löthstellen.	Bei grossen Temperaturunte schieden.
Wismuth,	**Wismuth,**
Neusilber,	**Kobalt,**
Nickel,	**Neusilber,**
Kobalt,	**Platinblech,**
Platinblech,	**Nickel,**
Gold,	**Messing,**
Messing,	Gold,
Kupfer,	Zinn,
Zinn,	Blei,
Blei,	Eisen,
Kupfer Nro. 1, Drath,	Kupferdrath,
Zink,	Silber,
Silber,	Galvanisches Kupfer,
Galvanisches Kupfer,	Zink,
Cadmium,	Cadmium,
Eisen,	Antimon[2]).
Antimon,	

Wenn also ein Metall (z. B. Eisen) seine Stellung gegen ein Metall (gegen Silber) umkehrt, so kehren auch die zwischen Metallen liegenden Metalle (Kupfer, Cadmium) ihre Stellung geg erste Metall um.

[1]) Hankel, l. c. — [2]) Vergl. auch Seebeck, l. c.

Alle diese Angaben gelten nur für die bei den Versuchen benutzten alle, da eine Aenderung der Structur ihre Stellung in der Reihe 3utend abändern kann.

625

Thomson[1]) hat gleichfalls für eine Reihe von Metallen die Temtur bestimmt, bei welcher ihre thermoelektromotorische Kraft aus ı einen Sinne in den entgegengesetzten übergeht.

Röhren von Kupferblech waren von concentrischen, oben offenen, teren Kupferröhren umgeben, und der Zwischenraum zwischen den ıren mit Oel gefüllt, welches durch Umrühren überall auf gleicher nperatur erhalten werden konnte. Zwei solcher Röhren wurden mit en Axen in einer geraden Linie über Gasbrennern aufgestellt. Durch Röhren wurde zuerst eine Röhre von Papier oder Glas gesteckt, und ·ch sie ein Drath gezogen, welcher aus zwei, mit den Galvanometer-.then verbundenen Dräthen von gleichem Metall bestand, zwischen ein Drath aus anderem Metall zwischengelöthet war. Die Löthllen befanden sich gerade in der Mitte der Kupferröhren. Die Dräthe denselben wurden mit Watte umgeben, und Thermometer bis dicht ihre Löthstellen in die Röhren geschoben. — Für Versuche bei nieen Temperaturen befanden sich die zusammengelötheten Dräthe in em Glasrohre, über welches an den den Löthstellen entsprechenden ıkten Holzkästen geschoben waren, in welche Kältegemische u. s. f. racht wurden. Thermometer, welche in das Glasrohr bis zu den hstellen eingeschoben waren, gaben ihre Temperaturen an. — Es de zuerst die eine Löthstelle durch Erwärmen des sie umgebenden tens oder Rohres erwärmt, so dass ein Thermostrom entstand. Dann ·de nach einiger Zeit auch die andere Löthstelle erhitzt. Man liess die verschiedenen Temperaturen beider Löthstellen so lange mögst gleichmässig steigen, bis sich die Richtung des einmal entstanen Stromes umkehrte, liess die Temperaturen wieder sinken, bis die ;e Stromesrichtung wieder hervortrat u. s. f. Das Mittel aus den nperaturen, bei denen kein Strom stattfindet, ist die des neutralen nktes.

Wird von dieser Temperatur aus die eine Löthstelle der Metalle eben so viel Grade erwärmt, wie die andere erkältet, so heben sich thermoelektromotorischen Erregungen gerade auf, so dass die Ermung und Erkältung gleich elektromotorisch wirkt (vergl. §. 622). — entlich würde dies Resultat nur für eine unendlich kleine Erhöhung Erniedrigung der Temperatur der Löthstellen von dem neutralen kt an gelten, da bei grösseren Temperaturänderungen die Veränıngen der elektromotorischen Kräfte nach beiden Seiten durchaus ıt gleichmässig vor sich zu gehen brauchen. — Thomson giebt nur einem Versuche mit einem zwischen Bleielektroden gelötheten Drath

[1]) Thomson, Phil. Trans. 1856. T. III, p. 698*.

die Temperaturdifferenzen der in beiden Röhren befindlichen Thermome während der Beobachtung der Stromesumkehrung an. Bei diesem ab schwankt die Lage des neutralen Punktes bei Aenderung jener Differe von 50° C. bis 185½° C. nur zwischen 123 und 120,75°, so dass i diesem Falle jene Aenderung ziemlich regelmässig zu sein scheint. B Anwendung von krystallinischeren Metallen als Blei würde dies kau stattfinden. — Auf diese Weise findet Thomson den neutralen Pun zwischen:

Platin (3)-	Messing	— 14° C.	Hart Stahl-	Cadmium	57
Platin (1)	Cadmium	— 12,2	Platin (1)	Kupfer	64
Silber	Gold	— 5,7	Gold	Zink	71
Platin (3)	Gold	— 3,06	Platin (1)	Messing	99
Platin (1)	Silber	— 1,5	Platin (1)	Blei	121
Platin (1)	Zink	8,2	Platin (1)	Zinn	130
Zinn	Messing	33	Eisen	Cadmium	162,5
Platin (2)	Blei	36	Eisen	Gold	223—25
Platin (2)	Messing	38	Eisen	Silber	237
Platin (2)	Zinn	44	Eisen	Kupfer	280
Blei	Messing	44			
Silber	Zink	47—71			

Nach diesen Versuchen würde die relative Stellung der verschie nen Metalle durch folgende Zeichnung (Fig. 237) vorgestellt werden,

Fig. 237.

r die Abscissen die Temperaturen, die Ordinaten die thermoelektro-
torischen Kräfte der Metalle (nur in Bezug auf ihre Richtung, nicht
f ihre Grösse) angeben. Da wo die zu zwei Metallen gehörigen Linien
h schneiden, ist der neutrale Punkt.

Es ist auch hier ersichtlich, dass, wenn ein Metall (Zink) seine
llung in der thermoelektrischen Reihe gegen ein anderes (Silber)
kehrt, auch eine Umkehrung der Stellung jenes Metalles (Zink) gegen
zwischen beiden Metallen stehendes drittes Metall (Gold) eintreten
l, vorausgesetzt, dass die elektromotorischen Kräfte der Metalle gegen
entfernter stehendes (Platin 1) innerhalb der betrachteten Grenzen
portional mit der Temperaturdifferenz der Löthstellen sich ändern
gl. Hankel, §. 624).

Die verschiedenen Platindräthe 1, 2, 3 verhalten sich hier sehr ver-
ieden; ein Beweis, dass wiederum die Resultate nur auf die gerade
Versuch unterworfenen Stücke Metall zu beziehen sind, und Structur-
erungen die ganze Reihe der Metalle verändern können.

626 Diese Abweichungen der thermoelektromotorischen Kräfte von der
portionalität mit der Temperaturdifferenz der Löthstellen können
mal darin begründet sein, dass sich wirklich die Stellung der Metalle
der thermoelektrischen Reihe mit der Temperaturerhöhung ändert,
em sie durch die Temperaturerhöhung ihre Molecularstructur ändern,
ter oder weicher werden u. s. f. Sodann können aber auch in den
selnen Metallen thermoelektrische Erregungen zu den ursprünglichen
treten. Legen wir z. B. einen Eisen- und einen Kupferstab an bei-
den aneinander und erhitzen die eine Contactstelle derselben,
wir in dem Schliessungskreise der Reihe nach die thermoelek-
rischen Kräfte von kaltem Kupfer | kaltem Eisen, kaltem Eisen |
Eisen, heissem Eisen | heissem Kupfer, heissem Kupfer | kal-
pfer; wobei selbstverständlich in jedem Metall unendlich viele
tellen kälterer und immer wärmerer Theile vorhanden sind.
nun die Metalle durch Erhitzen ihrer Structur, so werden sich
ren Metalle den kälteren gegenüber wie ganz andere Stoffe
so dass also nicht nur an der heissen Löthstelle Aenderungen
moelektrischen Kraft auftreten, sondern sich zu ihnen noch die
ktromotorischen Kräfte in den Metallen selbst addiren. Hat
e der oben aufgeführten elektromotorischen Kräfte das ent-
setzte Vorzeichen bei hohen, wie bei niederen Temperaturen, so
sich die Stromesrichtung um. Jedenfalls sind also die Erschei-
sehr complicirt, und es ist schwierig, ohne grosse Umwege die
Ursachen der thermoelektrischen Erregung aus einander zu
(vergl. auch das Capitel: Temperaturänderungen der Contact-
len).

IV. Thermoströme bei der Berührung ungleich warmer Metalle.

627 Eine andere Art der Erregung der Thermoströme ist die Erregung durch Aneinanderlegen der ungleich warmen Enden zweier Stäbe von gleichem oder verschiedenem Metall.

Diese Ströme wurden schon von **Ritter**[1]) im Jahre 1798 beobachtet, als er zwei Froschschenkel an ihren unteren Enden leitend verband und ihre Nerven vermittelst nasser Schwämmchen mit zwei Zinkstangen in Berührung brachte. Wurde das Ende der einen Zinkstange erwärmt und mit der anderen berührt, so zeigte das Zucken des mit der heissen Zinkstange verbundenen Schenkels die Entstehung eines galvanischen Stromes an, der von der heissen zur kalten Zinkstange durch die Berührungsstelle beider hindurchging.

Es ist bei der Erzeugung dieser Ströme nicht nöthig, dass die verschieden warmen Stäbe in ihrer Structur verschieden sind.

Verbindet man z. B. nach **Becquerel**[2]) zwei ganz gleiche Platindräthe mit den Leitungsdräthen des Galvanometers, erwärmt den einen Platindrath und legt ihn auf den anderen, so erhält man einen Thermostrom, der durch die Berührungsstelle vom warmen zum kalten Drath geht. Messingdräthe zeigen dasselbe Verhalten.

628 Bei der Beobachtung der Richtung und Intensität der so entstehenden Ströme veranlassen die oft nicht zu vermeidenden Structurverschiedenheiten der berührten Körper, sowie die bei verschieden starker Erhitzung auftretenden Aenderungen der Stromesrichtungen mannigfache Unregelmässigkeiten, mit denen viele Resultate beim Berühren heisser und kalter Dräthe und Kohlenspitzen, sowie beim Eintauchen derselben in Quecksilber behaftet sind[3]). Von ihnen sind auch die in folgender Tabelle (S. 852) zusammengestellten Resultate von **Emmet**[4]) nicht frei. In derselben ist das in der verticalen Reihe stehende Metall das erwärmte, das in der oberen horizontalen Reihe stehende das kalte. Die Richtung des Stromes durch die Berührungsstelle ist mit + bezeichnet, wenn derselbe vom warmen zum kalten Metall (mit der Wärme) geht, mit —, wenn er umgekehrt geht.

---

[1]) Ritter, Gilb. Ann. Bd. IX, S. 292. 1801*. — [2]) Becquerel, Ann. de Chim. de Phys. T. XXIII, p. 140. 1823*. — [3]) Nobili, Bibl. univ. T. XXXVII, p. 119. 182[illegible]; Matteucci, Bibl. univ. Nouv. Sér. [3] T. XV, p. 187. 1838*; Pogg. Ann. Bd. XLV S. 600*; Vorsselmann de Heer, Pogg. Ann. Bd. XLVII, S. 602 u. Bd. XLIX, S. [illegible] 1840*; Prideaux, Phil. Mag. Vol. III, p. 205, 262 u. 398. 1838*; Henrici, Pogg. Ann. Bd. LXXX, S. 167. 1850*. — [4]) Emmet, Silliman Journ. Vol. XXV, p. 271 u. [illegible] XXVI, p. 311; Dove's Repertorium Bd. I, S. 344*.

Warm	Kalt												
	Wismuth	Antimon	Arsenik	Platin	Kupfer	Silber	Blei	Zinn	Zink	Eisen	Quecksilber	Nickel	Gold*.
muth	—	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
mon	—	—	+	+	+	+	+	+	+	+	—	—	
nik	—	+	—	0	0	0	0	0	0	0	—	—	
n	—	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
fer	—	+	+	—	+	+	—	+	+	—	+	—	
er	—	+	+	—	—	+	—	—	+	—	—	—	—
. . . .	—	+	+	0	—	0	—	0	+	+	0	0	0
n	—	+	+	0	0	0	—	—	+	0	—	—	0
k	—	+	+	—	0	+	—	+	—	0	—		—
n	—	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—
cksilber	—	+	+	—	—	—	—	—	—	+	—		—
el	—	—	+	+	—	+	—	—		+		—	
. . . .						+	—	+	+	+	—?		+

629 Genauere Angaben in diesem Gebiete verdanken wir Magnus[1]). Ein nder von Blech A (Fig. 238) war unten durch zwei horizontale, sich kreuzende Röhren BC und DE durchbohrt, in welche von oben eine dritte verticale Röhre K einmündete. Durch Rohr BC war ein Drath fg gesteckt, dessen eines Ende mit dem einen Ende des Galvanometerdrathes verbunden war. Das Gefäss A wurde mit kochendem Wasser gefüllt. Nachdem sich der Drath fg im Inneren desselben erwärmt hatte, wurde durch das Rohr DE ein zweiter kalter Drath hi gesteckt, der die Temperatur 8° C. hatte und mit dem anderen Ende des Galvanometerdrathes verbunden war, so dass er horizontal über dem Drath fg lag. Vermittelst eines mit Blei beschwerten, in das Rohr K gesteck-

Fig. 238.



[1]) Magnus, Pogg. Ann. Bd. LXXXIII, S. 469. 1851*.

ten Holzstabes L wurden die Dräthe aneinander gedrückt, und die A
lenkung der Galvanometernadel beobachtet. — Um Versuche bei höher
Temperaturen anzustellen, wurde ein enges Uförmiges Glasrohr, in dess
einem Schenkel der eine Drath bis in die Biegung des Rohres hine
gesteckt war, in einem Metallbade erwärmt, und der andere kalte Dra
durch den anderen Schenkel bis auf jenen Drath hinabgeschoben. Bei
Dräthe waren mit dem Galvanometer verbunden. Die Oberflächen d
Dräthe wurden vor jedem Versuche gereinigt.

In der folgenden Tabelle ist die bei den verschiedenen Versuche
beobachtete Ablenkung der Nadel des Galvanometers aufgezeichnet u
mit dem Zeichen + versehen, wenn der Strom durch die Berührung
stelle vom warmen zum kalten Metall ging; im entgegengesetzten Fä
aber mit dem Zeichen —.

I. Der eine Drath auf 100° C., der andere auf 8° C.

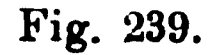
	Beide Dräthe		Ein Drath hart, der andere weich	
	hart	weich	der harte warm	der weiche war
Neusilber	— 40	— 72	— 5, dann + 24	— 80
Silber I	— 7	— 3	— 73	+ 68
Kupfer	— 3	— 8	— 24	+ 15
Zinn	— 7	— 10	+ 7	— 20
Zink	+ 28	+ 28	+ 62	— 34
Platin	+ 24	+ 22	+ 13	+ 36
Gold I	+ 5	+ 6	+ 3	+ 5
Gold II	+ 6	+ 5	+ 2, dann — 11	+ 19
Cadmium	+ 26	+ 15	— 53	+ 55
Messing	+ 3	+ 12	— 90	+ 90
Silber II	+ 6	+ 12	— 82	+ 78
Quecksilber . . .	0	0	0	0
Blei	unbestimmt			

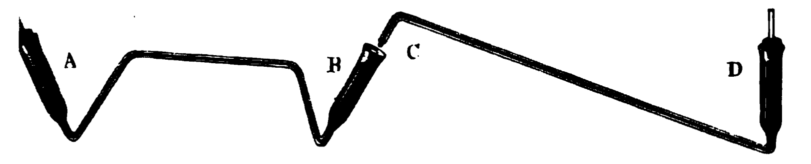
II. Der eine Drath auf 250° C., der andere auf 8° C.

	Beide Dräthe		Ein Drath hart, der andere weich	
	hart	weich	der harte warm	der weiche warm
ber I	+ 20	— 17	— 90	— 3, dann + 90
atin	+ 84	+ 80	+ 90	+ 90
ld I	+ 17	+ 28	+ 12	+ 27
ld II	+ 54	+ 31	+ 10, dann — 30	+ 69
ber II	+ 90	+ 90	+ 6, dann — 90	+ 90
ecksilber . . .	0	0	0	0
ei	unbestimmt			

Das Gold I enthält 2,01 Proc. Silber, das Gold II 9,7 Proc. Kupfer, s Silber I war rein, das Silber II enthielt 25 Proc. Kupfer. — Bei heren Temperaturen ändern sich also auch hier oft die Erscheinungen.

Zwischen warmem und kaltem Quecksilber zeigt sich nach Magnus 630 ein Thermostrom. Die Versuche wurden hierbei in folgender Art gestellt. — Zwei Glasröhren AB und CD mit angeblasenen Glasfässen (Fig. 239) wurden mit Quecksilber gefüllt, in A und D die Galvano-


Fig. 239.



terdräthe getaucht, und sodann wurde entweder das Quecksilber in B wärmt und die kalt gehaltene Spitze C voll Quecksilber hineingesenkt, er umgekehrt die Spitze C erhitzt und in das kalte Quecksilber in B taucht. Magnus erhielt nie einen Strom, obgleich beim Erwärmen nes in den Stromkreis eingefügten Thermoelementes sogleich eine Abnkung der Galvanometernadel eintrat, und somit das Quecksilber in B t dem in C wirklich in metallische Berührung gekommen war.

Das Resultat, dass warmes und kaltes Quecksilber bei ihrer Berühng keinen Strom geben, ist schon früher von Matteucci [1]) bewiesen,

[1]) Matteucci, Bibl. univ. Nouv. Sér. [3] V. XIII, p. 199, XV, p. 187, 1838*; gg. Ann. Bd. XLIV, S. 629* u. Bd. XLVII, S. 600*. Auch Henrici, l. c.

indem er drei mit Quecksilber gefüllte Näpfchen neben einander setzte, die beiden äusseren mit dem Galvanometer verband, und nun in die Näpfchen Heber einsetzte, welche mit Quecksilber gefüllt waren und deren eines Ende erwärmt wurde. Auch hier zeigte sich nie ein Strom. Durch die Versuche von **Magnus** sind die gegen dieses Resultat erhobenen Einwände [1]) vollständig beseitigt worden. — Aehnliche Resultate hat **E. Becquerel** [2]) auch bei anderen Flüssigkeiten erhalten.

631 Von allerwesentlichstem Einfluss auf die beim Berühren warmer und kalter Drähte entstehenden Ströme sind die Oberflächenschichten, mit denen die Metalle stets überzogen sind, und die sich beim Erhitzen derselben ändern. So bemerkte schon **Becquerel** [3]), dass beim Auflegen eines heissen Kupferdrathes auf einen kalten nur dann ein Strom von ersterem zum letzteren geht, wenn die Oberfläche des heissen Drathes oxydirt ist. Aehnlich verhalten sich Gold- und Silberdrähte. Legt man z. B. einen kalten Metalldrath K, der mit einer leitenden Oberflächenschicht k bedeckt ist, auf einen heissen Drath H, der eine Oberflächenschicht h erhalten hat, so fällt die Temperatur durch die Oberflächenschichten von H zu K ab und man hat nun eine Summe von elektromotorischen Erregungen zwischen dem kalten Metall K und der kalten Schicht k, zwischen den wärmeren Theilen der Schicht k und der Schicht h, und zwischen den heissen Theilen der Schicht h und dem heissen Metall H, wozu dann noch die thermoelektrischen Erregungen in den Schichten selbst kommen. Diese Summe der elektromotorischen Kräfte kann eine ganz andere sein, als die elektromotorische Kraft zwischen H und K bei directem Aneinanderlöthen und Erhitzen ihrer Löthstellen. Sind also z. B. beide Metalle Eisendrähte und ist der eine durch das Erhitzen oxydirt, so kann auf diese Weise wohl ein Strom entstehen, während beim Erhitzen der Löthstelle beider Drähte sich ein solcher nicht zeigen kann.

632 Von diesem Verhalten geben auch die Versuche von **Franz** und **Gaugain** deutliche Beispiele.

Bringt man einen kalten, angelaufenen, d. h. oxydirten Eisendrath an einen erwärmten Drath von Kupfer oder auch von Messing, Gold, Silber, Blei, Zinn, Zink, Platin, Neusilber [4]), so geht der positive Strom vom oxydirten Eisen durch die Berührungsstelle zu dem anderen Metalle, während er bei Anwendung eines blanken Eisendrathes umgekehrt fliesst. — Ist aber der oxydirte Eisendrath warm, der andere Drath kalt, so fliesst der Strom wie beim blanken Eisendrath zum Eisendrath hin. — Dagegen bleibt Wismuth gegen blankes und oxydirtes Eisen stets negativ, Antimon stets positiv, welches der beiden Metalle auch vor dem Contact

---

[1]) [illegible] Compt. rend. T. [illegible] p. [illegible] 185[illegible]; Pogg. Ann. Bd. [illegible] S. [illegible] [illegible], l. c. — [2]) E. Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. [illegible] T. [illegible] p. [illegible] — [3]) Becquerel, Traité (El.) T. II, p. [illegible] 1834. — [4]) Franz, Pogg. [illegible] S. 388. 185[illegible].

erwärmt werden mag. — Franz erklärt die obigen Erscheinungen also: Wird ein angelaufener Eisendrath erwärmt, so entsteht eine thermoelektrische Erregung zwischen dem Eisen und seiner Hülle von Eisenoxydoxydul, die eine Strömung der positiven Elektricität vom Eisenoxyduloxyd zum Eisen bewirkt. Legt man einen kalten Kupferdrath an die Oxydhülle, so ist dann seine thermoelektrische Erregung mit dem Eisenoxyduloxyd zwar entgegengesetzt, aber viel schwächer. Es bleibt also der erste Strom vom Eisenoxydoxydul zum Eisen, d. i. vom Kupfer zum Eisen bestehen. Wird dagegen ein warmer Kupferdrath an einen kalten oxydirten Eisendrath gebracht, so erwärmt sich zunächst nur die Berührungsstelle des Kupfers mit dem Eisenoxydoxydul, und es tritt der dem vorigen entgegengesetzte Strom auf.

Legt man entsprechend an einen warmen, angelaufenen Eisendrath einen kalten blanken, so geht der Strom stets zum warmen Drath, indem nun die Oxydhülle eine warme Berührungsstelle mit dem Eisen des angelaufenen, eine kalte mit dem des blanken Drathes hat.

Auch ein warmer oxydirter Kupferdrath ist positiv gegen einen kalten Drath desselben Metalls, so dass im warmen Drath das Kupfer positiv gegen das Kupferoxyd ist. Zwischen beiden Körpern steht das Zinn, so dass sich zwischen Zinndräthen und reinen oder oxydirten Kupferdräthen Umkehrungen der Stromesrichtung ergeben.

Cadmium verhält sich wie Kupfer. Erwärmt man daher die Berührungsstelle zweier aneinander gelegter Cadmiumdräthe, und entsteht in Folge des verschiedenen krystallinischen Gefüges derselben ein Strom, so kann seine Richtung wechseln, wenn sich der negativ erscheinende Drath stärker erwärmt und dadurch mit einer Oxydschicht bedeckt [1]).

633 Aehnliche Versuche hat Gaugain [2]) mit Metalldräthen angestellt, deren Oberfläche entweder rein metallisch oder sonst irgendwie verändert, z. B. oxydirt, oder durch Erhitzen in dem blauen Raum einer Weingeistflamme mit einer condensirten Gashülle überzogen, „carburirt" war.

Legt man zwei Silberdräthe über Kreuz, und erwärmt den einen Nähe der Berührungsstelle, so geht der Strom durch letztere:

wenn die Silberdräthe blank gekratzt sind,	vom	warmen zum kalten Drath,
wenn sie carburirt sind	„	kalten zum warmen Drath,
bei zwei blanken Kupferdräthen	„	warmen zum kalten Drath,
„ „ oxydirten „	„	kalten zum warmen Drath,
„ „ blanken Eisendräthen	„	kalten zum warmen Drath,
„ „ oxydirten „	„	kalten zum warmen Drath,
„ „ carburirten „	„	warmen zum kalten Drath,
„ „ blanken Zinkdräthen (bei niederer Temperatur) .	„	warmen zum kalten Drath,

1) Franz, l. c.; vergl. auch Henrici, Pogg. Ann. Bd. LXXX, S. 173. 1850*. — 2) Gaugain, Compt. rend. T. XXXVI, p. 612 u. 645. 1853*.

bei zwei blanken Zinkdräthen
(bei höherer Temperatur) . vom kalten zum warmen Drath
„ „ oxydirten Zinkdräthen stets . „ kalten zum warmen Drath

Wie zwischen homogenen Metallen, findet eine ähnliche Erscheinung statt, wenn man zwei Metalldräthe, welche unter sich direct keine thermoelektrische Thätigkeit ausüben, unter schwachem Druck über legt, und nun den einen oder anderen erwärmt. So kehrt sich bei über einander gelegten Dräthen von Gold-Zink, Silber-Zink, Kupfer-Zink die Stromesrichtung mit der Erwärmung des Zinkdrathes oder des mit ihm verbundenen Metalles *M* um, wie folgt:

Wird das Zink erwärmt, so geht der Strom durch die Contactstelle vom Zink zum berührenden Metall *M*.

Wird das letztere schwach erwärmt, so geht er in umgekehrter Richtung;
Wird *M* stark erwärmt, so geht er vom Zink zu dem Metall *M*.

Lässt man nach dem starken Erwärmen im letzten Fall die Dräthe erkalten und erwärmt von Neuem das Metall *M*, so geht sogleich der Strom vom Zink zu *M*. Erwärmt man nun das Zink, so geht der Strom von *M* zum Zink, also stets vom kalten zum warmen Metall.

Offenbar ändern sich hierbei durch die stärkere Erwärmung die Oberflächenschichten, welche die Anomalieen ebenso, wie bei den Dräthen aus gleichem Metall, bedingen. — Sind beide Dräthe stark an einander gepresst, so nehmen dieselben an ihrer Contactstelle zu beiden Seiten der Oberflächenschicht augenblicklich gleiche Temperatur an, und es zeigt sich dann, welcher der Dräthe auch erwärmt werden mag, ein Strom, der nur durch die relative Stellung ihrer Metalle in der thermoelektrischen Reihe bedingt ist.

Indem Gaugain verschiedene Dräthe mit carburirten und oxydirten Dräthen zusammenlegte und den einen oder anderen erwärmte, konnte er die thermoelektrische Reihe folgendermaassen ergänzen: Eisen(oxyd), Platin, Carbursilber, Kupfer, Silber, Gold, Zink, Kupfer(oxyd), Eisen, Carb. Eisen.

Ebenso fand Fleeming-Jenkin[1]), als er eine Platinspirale mit Kupferoxyd bekleidete und zum Glühen brachte, sie sodann mit einem kalten Platindrath berührte, dass ein Strom vom kalten zum heissen Platin floss.

Durch die Bildung solcher Oberflächenschichten könnte es sich auch erklären, weshalb nach Adie[2]) durch Ablöschen gehärteter Stahl im Contact mit nicht gehärtetem Stahl einen Strom vom harten zum weichen Stahl giebt, während die Stromesrichtung umgekehrt ist, wenn der Stahl durch Hämmern gehärtet worden ist.

634 Es ist wahrscheinlich, dass die Ströme, welche entstehen, wenn ein kalter Drath auf einen warmen Drath gelegt wird, durch Einfluss der

[1]) Fleeming-Jenkin, Rep. Brit. Assoc. 1862. [2] p. 173*. — [2]) Adie, Phil. Mag. [4] Vol. III, p. 185. 1852*.

berflächenschichten in ähnlicher Weise bedingt werden, wie die eben ıgeführten, von Franz und Gaugain beobachteten Ströme. Diese Oberchenschichten können auch auf völlig blanken Dräthen vorhanden sein. — ie Umkehrungen, welche hierbei die Stromesrichtung zuweilen erleidet, renn die Temperatur des heissen Drathes bedeutend erhöht wird, können durch eine Bildung einer veränderten Oberflächenschicht, z. B. von Oxydhüllen, hervorgerufen sein.

Die Ströme, welche zwischen zwei gleichen, an einem Ende ineinander gehakten Dräthen beim Erwärmen des einen in der Nähe der Contactstelle auftreten und bei oxydirtem Kupfer vom heissen zum kalten Drath durch die Contactstelle fliessen, entsprechen denselben Ursachen [1]).

An die bei der Berührung ungleich heisser Dräthe erzeugten Thermoströme schliesst sich unmittelbar die Betrachtung der Ströme, welche zuerst Becquerel [2]) im Jahre 1829 beobachtete, als er einen an beiden Enden mit einem Galvanometer verbundenen Platindrath an einer Stelle zu einem Knoten schürzte oder zu einer kleinen Spirale wand und ihn sodann neben dieser Stelle erhitzte. Er erhielt einen Thermostrom. Nur in sehr geringerem Grade kann hier die Aenderung der Härte bei der Gestaltsänderung von Einfluss sein, denn, selbst wenn man die zum Knoten oder zur Spirale gewundene Stelle ausglüht und so die etwaige Härteänderung beseitigt, zeigt sich immer noch dasselbe Verhalten. Löst man dagegen den Knoten oder windet die Spirale auf, so erhält man beim Erwärmen der benachbarten Stelle meist nur noch einen sehr schwachen Strom [3]). 635

Wesentlich dürfte dieser Strom also durch den oberflächlichen Contact heisserer und kälterer Stücke des Drathes an den Berührungspunkten der Windungen des Knotens und der Spirale bedingt sein, wo durch die verschiedenen Oberflächenschichten hindurch ein sehr schneller Wärmeabfall eintritt. Berühren sich daher die Windungen der in dem Platindrath gewundenen Spirale einander nicht, so ist der erhaltene Thermostrom kaum merkbar.

Umwindet man analog den Platindrath an einer Stelle von einigen Millimetern Länge mit einem ganz dünnen Platindrath oder mit einem kleinen Platinblech, so erhält man wiederum bei einseitiger Erhitzung dieser Stelle einen Thermostrom, indem nun die zwischen dem ersten und zweiten Drath entstehenden Ströme sich zum Theil durch das Galvanometer verzweigen. Dieser Erklärung entsprechend erhält man im Galvanometer keine Ablenkung, wenn der um den Platindrath cd (Fig. 240) herumgelegte Drath γ denselben nur an einem Punkte α berührt, wohl aber, wenn er ihn an zwei Punkten β und β_1 (Fig. 241)

---

1) Becquerel, Traité d'El. T. II, p. 39. 1834*. — 2) Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. [2] T. XLI, p. 357. 1829*; Traité d'El. T. II, p. 38. 1834*. — 3) Le Roux, Ann. de Chim. et de Phys. [4] T. X, p. 201 u. flgde. 1867*.

berührt, da nur in letzterem Falle der in β_1 zwischen beiden Drähten entstandene Strom sich durch $\beta \gamma \beta_1$ zwischen dem Theil $\beta \beta_1$ des Platindrathes und dem Galvanometer verzweigen kann. Wird Drath $\beta \gamma \beta_1$ durchschnitten, so hört die Wirkung auf[1]).

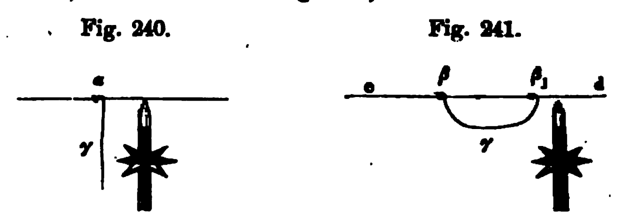


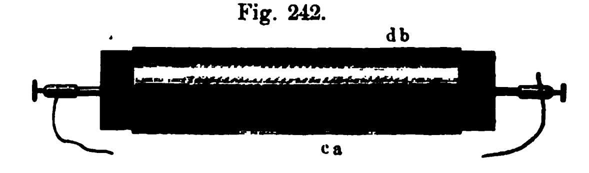
Fig. 240. Fig. 241.

Bei Dräthen von Gold, Silber, Kupfer erhält man nach Becquerel[2]) keinen Strom, wenn man sie zu einem Knoten schürzt und neben demselben erhitzt, wohl aber nach Le Roux (l. c.), wenn man eine weitere Biegung in ihnen herstellt, deren Enden sich berühren, offenbar weil bei der besseren Leitungsfähigkeit in dem Knoten die Temperaturdifferenz der einzelnen Windungen zu klein und der Temperaturabfall an der Contactstelle zu gering, in der weiteren Windung aber genügend gross ist, um einen Thermostrom daselbst zu veranlassen.

636 Die Erzeugung der Thermoströme bei Berührung ungleich warmer Metalle giebt auch wohl eine Erklärung der folgenden, von Franz[3]) beobachteten Erscheinungen.

Man schichtet in einer Glasröhre vermittelst zweier schräg abgeschnittener Korke in schräger Lage eine Reihe kreisförmiger Scheibchen von Metall über einander (Fig. 242), und verbindet die erste und letzte derselben mit den Enden des Galvanometerdrathes. Erwärmt man eine solche Säule von unten durch eine Löthrohrflamme, so entsteht ein Strom, der bei Platten von 12löthigem Silber, Zink, Messing in der Richtung ihres Abfalls, bei Platten von feinem Silber, Neusilber, Kupfer in entgegengesetzter Richtung die Säule durchströmt. — Die Erklärung hierfür scheint folgende zu sein. Erhitzt man die Säule z. B. bei *a*, so pflanzt sich die Wärme durch die unmittelbar von der Flamme getroffene Platte *a b* schnell nach oben fort, während sie in der Richtung von der

Fig. 242.

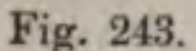


[1]) Le Roux, l. c. — [2]) Becquerel, l. c. — [3]) Franz, Pogg. Ann. Bd. XCVII. S. 34. 1856*.

latte $a b$ zur daneben liegenden Platte $c d$ viel schwerer fortschreitet. ie letztere Platte bleibt daher kälter, während die erste $a b$ schon bis ben hin erwärmt ist. Es entsteht so ein Strom durch die Berührung ler heissen und kalten Platten, welcher, ganz entsprechend den Angaben on Magnus, in den Säulen von verschiedenem Metall verschiedene Richtung hat.

637

Ganz analog kann ein Thermostrom entstehen, wenn man zwei Würfel (Fig. 243) aus horizontal und vertical geschichteten Metallplatten formt, diese mit einer Seitenfläche an einander legt, und ihre entgegengesetzten Seitenflächen mit dem Galvanometer verbindet. Hält man eine Lampenflamme unter die Berührungsfläche beider Würfel, so pflanzt sich die Wärme durch die verticalen latten des einen Würfels schneller nach oben fort, als durch die horizonlen des anderen, und je nach der Natur der Metalle entsteht ein Strom der einen oder anderen Richtung.


Fig. 243.



Ganz ähnliche Erscheinungen beobachtet man beim Zusammenlegen veier Würfel, welche in der Art aus Krystallen geschnitten sind, dass e Spaltungsrichtungen in denselben eine verschiedene Neigung gegen e Berührungsfläche der Würfel besitzen[1]). Presst man z. B. zwei gleiche ürfel aus Wismuth von etwa 1 Centimeter Kante, deren Spaltungsrichng einer Seitenfläche parallel oder in beiden Würfeln gegen dieselbe einem Winkel von 30⁰ oder 60⁰ geneigt ist, mit dieser Seitenfläche vischen zwei Kupferstäben zusammen, die mit dem Galvanometerdrath rbunden sind, und erwärmt die Berührungsfläche der Würfel von unten ırch einen senkrecht gegen dieselben gestemmten, unterhalb durch ein ındbad erwärmten Glasstab, so kann man keinen Strom erhalten, da beiden Seiten der erwärmten Stelle Alles symmetrisch ist.

Liegen die Würfel wie in Fig. 244, dass die Spaltungsrichtungen des nen vertical, die des anderen um 30⁰ oder 60⁰ gegen den Horizont geneigt nd oder gar horizontal liegen, so bildet sich beim Erwärmen der Beihrungsstelle ein Strom vom ersten zum zweiten Würfel, der um so

Fig. 244.



ärker ist, je grösser die Differenz der Neigung der Spaltungsrichtungen beiden Würfeln ist.

Liegen die Würfel wie in Fig. 245, dass ihre Spaltungsebenen dach-

[1]) Franz, Pogg. Ann. Bd. LXXXIII, S. 374. 1851*.

artig nach derselben Seite geneigt sind, so geht beim Erwärmen der Berührungsstelle der Strom der positiven Elektricität in der Richtung der

Fig. 245.



Neigung der Spaltungsebene gegen den Horizont. Der Strom ist viel stärker, wenn letztere Neigung 30°, als wenn sie 60° beträgt.

In diesen Fällen tritt zu der ungleichen Erwärmung der einander berührenden Theile der Würfel auch noch die ungleiche Structur, welche dieselben in der dem Verlauf des elektrischen Stromes entsprechenden Richtung besitzen. Es entstehen dann beim Erwärmen ihrer Berührungsstelle auch hierdurch Ströme.

Bei Würfeln von Antimon erhält man nur Ströme, wenn die Spaltungsrichtung des einen vertical, des anderen horizontal ist. Dieselben fliessen dann vom ersten zum zweiten durch die Berührungsstelle. In all diesen Fällen erscheint also der Würfel, dessen Spaltungsebenen vertical stehen, positiv gegen den Würfel, dessen Spaltungsebenen horizontal liegen.

Legt man Wismuth- und Antimonwürfel mit Würfeln von anderen Metallen zusammen, so verhalten sich entsprechend diesen Resultaten die Würfel, in denen die Spaltungsebenen normal zu der Richtung des Stromes liegen, stets positiver als diejenigen, in denen sie parallel derselben liegen.

Statt der Würfel kann man, wie Svanberg [1]) schon früher gefunden, auch Stäbe von Wismuth oder Antimon mit axialen (der Axe parallelen) und äquatorialen (zu der Axe normalen) Blätterdurchgängen mit ihren Enden aneinander legen und die anderen Enden mit dem Galvanometer verbinden. Man erhält dann dieselben Resultate wie bei den Würfeln.

638 Die durch Reibung zweier Metallplatten, welche mit den Enden des Galvanometerdrathes verbunden sind, erzeugten Ströme [2]) rühren von der dabei stattfindenden Wärmeentwickelung her. Auch haben sie dieselbe Richtung, wie wenn die Berührungsstelle beider aneinander geriebener Metalle direct erwärmt wird. Wenn beim Zusammenschlagen der auf einander gelegten Metalle kein Strom entsteht, so ist dies kein Gegenbeweis, da die hierbei an der Berührungsstelle entwickelte Wärmemenge viel geringer ist, als beim Reiben.

---

[1]) Svanberg, Compt. rend. T. XXXI, p. 250. 1850*; Pogg. Ann. Ergänzbd. III, S. 153. 1853*. — [2]) Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. T. XXXVIII, p. 113. 1828* Pogg. Ann. Bd. XIII, p. 619*; Erman, Arch. T. V, p. 477. 1845*.

Gaugain[1]) hat in eine Kupferplatte ein aus einem Kupfer- und einem Eisendrath bestehendes und mit einem Galvanometer verbundenes Thermoelement eingelassen. Die Kupferplatte wurde eine Zeit lang (7 Minuten) auf einer Eisenplatte hin und her gerieben. Beide Platten waren ebenfalls mit einem Galvanometer verbunden. Dabei differirte die Intensität des Thermostromes, welcher in dem Thermoelement erregt wurde, höchstens um 2 bis 3 Galvanometergrade von der Intensität des direct zwischen den Scheiben erregten Stromes. — Hierdurch ist unmittelbar der Beweis geliefert, dass die sogenannten triboelektrischen Ströme thermoelektrischen Ursprungs sind.

Auch die ziemlich unbestimmten Ströme, welche man erhält, wenn zusammengelöthete Wismuth-Antimonstäbe oder gespannte Dräthe von Eisen und Messing, deren Enden mit dem Galvanometer verknüpft sind, in Schwingungen versetzt oder auch nur gebogen werden, sind wahrscheinlich in Folge der ungleichen Dichtigkeit und ungleichen Erwärmung verschiedener Stellen der Dräthe bei den Gestaltsveränderungen secundär thermoelektrischen Ursprungs[2]).

V. Thermoströme zwischen Metallen und Flüssigkeiten.

63

Die Ströme, welche bei der Berührung flüssiger elektrolytischer Substanzen mit zwei Metallplatten aus gleichem oder auch verschiedenem Stoff, aber von verschiedener Temperatur entstehen, sind wohl nur zum geringeren Theil durch eine eigene thermoelektrische Differenz, sondern hauptsächlich durch eine Aenderung der Oberfläche der Metalle und der chemischen Beziehungen zwischen den Metallen und der Flüssigkeit durch die Wärme bedingt. Es ist sehr schwierig, diese beiden Ursachen von einander zu scheiden. Es möge deshalb die Angabe einiger Versuche genügen.

Nach Nobili[3]) ist eine erhitzte Platinplatte A in kaltem Wasser positiv gegen eine kalte B; mag man nun die Platte A erst erhitzen und dann zu der schon im kalten Wasser befindlichen B hinzustellen, nachdem man beide mit einem Galvanometer verbunden hat, oder beide Platten zugleich in das kalte Wasser stellen und auf der Seite von A heisses Wasser hinzugiessen. Man hat in diesen Fällen stets eine Reihefolge von vier Körpern: kaltes Platin, kaltes Wasser, heisses Wasser, heisses Platin, und die an den Contactstellen derselben auftretenden elektromotorischen Kräfte addiren sich. Hauptsächlich ist indess der hierbei entstehende Strom wohl auch dadurch bedingt, dass das Erwärmen der

---

[1]) Gaugain, Compt. rend. T. XXXVI, p. 541. 1853*; Ann. de Chim. et de Phys. [4] Vol. VI, p. 31. 1865*. — [2]) Sullivan, Phil. Mag. [3] Vol. XXVII, p. 261. 1845*; auch Volpicelli, Compt. rend. T. LXXIV, p. 44. 1872*. — [3]) Nobili, Schweigg. Journ. Bd. LIII, S. 273. 1828*.

artig nach derselben Seite geneigt sind, so
rührungsstelle der Strom der positiven Ele

Fig. 245.

Neigung der Spaltungsebene g
stärker, wenn letztere Neigun
In diesen Fällen tritt z
berührenden Theile der
welche dieselben in der d
den Richtung besitzen.
rungsstelle auch hier
Bei Würfeln vo
tungsrichtung des
fliessen dann vor
diesen Fällen e
stehen, positi
liegen.
Legt
Metallen
Würfel
Strom
selb

einen zugleich eing
säure, Ammoniak, Lösung von
Zinkchlorid, Kupferchlorid, Eisen
Quecksilberchlorid, schwefelsaurem Eisen
wasserstoffsäure, Oxalsäure, Essigsäure, Kali, k
n Kali, Natron, schwefelsaurem Kali, salpeters
beroxyd, chromsaurem Kali, Wasser, Wasser mit sehr g
gen Mengen Schwefelsäure, Salpetersäure, Manganchlorür, C
barium, Quecksilberchlorid, Eisenchlorür, Blutlaugensalz[1].

In gleicher Weise erhielt Faraday[3]) folgende Resultate, als e
förmiges Rohr mit einer Flüssigkeit füllte, die Flüssigkeit in dem
Schenkel erwärmte, und nun in beide Schenkel zwei mit den Enden
Galvanometerdräthe verbundene Metalldräthe von gleichem Stoff
senkte:

[1]) Walker, Pogg. Ann. Bd. IV, S. 327. 1825*. — [2]) Henrici, Pogg. An
LXXIX, S. 171 u. 473. 1850*. — [3]) Faraday, Exp. Res. Ser. XVII, §. 1932 bis
1840*.

	Metall	Der heisse Drath ist
	'n, Gold	+
	. . . .	+ (schwach)
	fer, Zinn, Zink, ...	+
	. . . .	+
	. . .	+
	mium .	erst +, dann schw. —
	. . . .	+
	. . . .	—
	..lber, Kupfer, Zink . . .	+, sehr schwach
	Eisen	+, stark
	Platin, Gold, Palladium .	0
.	Platin	— schwach
	Eisen, Kupfer, Zinn, Blei, Zink, Cadmium	+
.	Zink, Cadmium	erst 0, dann —
	Zinn, Blei	+
	Platin	—
n .	Eisen, Kupfer, Silber . .	+

ırden sich heisse Platinplatten beim Einsenken in
ıelbst in sehr verdünnte, die z. B. nur $^1/_{189500}$ Kali
saure, selbst auch in Wasser mit $^1/_{142480}$ Salpeter-
kalte Platinplatten verhalten, wobei sich indess
Anwendung von Königswasser, verdünnter Blau-
ısaurem Natron zeigen. — In neutralen Lösungen
schwach.
ıhen müssen viele Vorsichtsmaassregeln angewandt
ıichzeitige Eintauchen, Ungleichheiten der Dräthe,
schon allein Ströme hervorrufen können. Jeden-
.en beiden, in die heisse und kalte Lösung einge-
ıseln, und die beide Male erhaltenen Resultate ver-
araday beobachteten Umkehrungen des Stromes,
nk, Kupferdräthen in Schwefelsäure sind ausserdem
ıe, durch die schnellere Auflösung der Metalle in der
urch erfolgende Aenderung ihrer Zusammensetzung

4] T. XIII, p. 1. 1857*.

einen Platinplatte *A* die auf ihr befindliche Gasschicht verändert und so ... otorisches Verhalten gleichfalls geändert wird.

... lker[1]) ist ein heisser Platinspatel gegen einen zugleich ... alten:

...	...ge	negativ,
„	Wasser	positiv,
„	2 Vol. W...sser und 1 Schwefelsä...	positiv,
„	Koch...ösung $^1/_{100}$	positiv,
„	„ $^1/_{10}$	positiv, bei stärkerer Erhitzung aber stark negativ.

Ebenso ist ein heisser Platindrath gegen einen zugleich eingesenkten kalten:

positiv in Schwefelsäure, Salpetersäure, Ammoniak, Lösung von schwefelsaurer Magnesia, Zinkchlorid, Kupferchlorid, Eisenchlorid, salpetersaurem Quecksilberchlorid, schwefelsaurem Eisenoxyd, Salmiak;

negativ in Chlorwasserstoffsäure, Oxalsäure, Essigsäure, Kali, kohlensaurem Kali, Natron, schwefelsaurem Kali, salpetersaurem Silberoxyd, chromsaurem Kali, Wasser, Wasser mit sehr geringen Mengen Schwefelsäure ...lpetersäure, Manganchlorür, Chlorbarium, Quecksilberchlorid, ...isenchlorür, Blutlaugensalz[2]).

640 In gleicher Weise erhielt Faraday[3]) folgende Resultate, als er ein Uförmiges Rohr mit einer Flüssigkeit füllte, die Flüssigkeit in dem einen Schenkel erwärmte, und nun in beide Schenkel zwei mit den Enden des Galvanometerdräthe verbundene Metalldräthe von gleichem Stoff einsenkte:

---

1) Walker, Pogg. Ann. Bd. IV, S. 327. 1825*. — 2) Henrici, Pogg. Ann. Bd. LXXIX, S. 171 u. 473. 1850*. — 3) Faraday, Exp. Res. Ser. XVII, §. 1932 bis 1952 1840*.

Flüssigkeit	Metall	Der heisse Drath ist
{alilauge	Platin, Gold	+
	Silber	+ (schwach)
ıte Kalilauge . .	Eisen, Kupfer, Zinn, Zink, Cadmium	+
lsäure	Cadmium	+
ıte Schwefelsäure .	Eisen, Zinn, Blei	+
	Kupfer, Zink, Cadmium .	erst +, dann schw. —
;alpetersäure . . .	Blei	+
	Platin	—
ıte Salpetersäure . 0 Vol. Wasser)	Silber, Kupfer, Zink . . .	+, sehr schwach
	Eisen	+, stark
	Platin, Gold, Palladium .	0
sserstoffsäure . . 9 Vol. Wasser)	Platin	— schwach
	Eisen, Kupfer, Zinn, Blei, Zink, Cadmium	+
lkalium	Zink, Cadmium	erst 0, dann —
	Zinn, Blei	+
	Platin	—
ıte Lösung von ·felkalium . . . . Vol. Wasser)	Eisen, Kupfer, Silber . .	+

.ch Gore [1]) würden sich heisse Platinplatten beim Einsenken in he Lösungen, selbst in sehr verdünnte, die z. B. nur $^{1}/_{189500}$ Kali ın, positiv, in saure, selbst auch in Wasser mit $^{1}/_{142480}$ Salpeter- negativ gegen kalte Platinplatten verhalten, wobei sich indess Ausnahmen bei Anwendung von Königswasser, verdünnter Blau- nd saurem weinsaurem Natron zeigen. — In neutralen Lösungen lie Ströme sehr schwach.

i diesen Versuchen müssen viele Vorsichtsmaassregeln angewandt , da das ungleichzeitige Eintauchen, Ungleichheiten der Dräthe, .ngen derselben schon allein Ströme hervorrufen können. Jeden- ıss man mit den beiden, in die heisse und kalte Lösung einge- n Dräthen wechseln, und die beide Male erhaltenen Resultate ver- ı. Die von Faraday beobachteten Umkehrungen des Stromes, ·i Cadmium, Zink, Kupferdräthen in Schwefelsäure sind ausserdem törende Einflüsse, durch die schnellere Auflösung der Metalle in der Säure und dadurch erfolgende Aenderung ihrer Zusammensetzung .

---

¹) ·ore, Phil. Mag. [4] T. XIII, p. 1. 1857*.

Als Pacinotti [1]) zwei ungelöthete kupferne Gefässe ineinander hängte, den Zwischenraum mit Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd, den inneren Cylinder mit Wasser füllte, welches durch Dämpfe erwärmt wurde, und den äusseren durch ein Wasserbad auf constanter Temperatur erhielt, fand er nach der Ohm'schen Methode die elektromotorischen Kräfte des Elementes nahezu der Temperaturdifferenz proportional. Zinkgefässe mit Lösung von Zinkvitriol verhalten sich ebenso. Wird bei Anwendung von Lösung von salpetersaurem Zinkoxyd zwischen zwei Zinkgefässen das äussere Zinkgefäss durch einen Ofen auf höhere Temperatur gebracht, das innere durch einen Wasserstrom kalt erhalten, so ist bei etwa 180° Temperaturdifferenz die elektromotorische Kraft der eines Daniell'schen Elementes gleich. Bei grösseren Temperaturdifferenzen nimmt sie wieder ab.

In Betreff der Messungen von Bleekrode [2]) vergl. §. 264a.

Allgemeinere Schlüsse lassen sich nicht wohl aus allen diesen Versuchen ziehen, da die Einwirkung der Temperatur sowohl die elektrolytisch elektromotorischen Kräfte zwischen den Metallplatten und der Flüssigkeit ändern, als auch besondere thermoelektrische Erregungen zwischen denselben und zwischen den ungleich warmen Flüssigkeiten unter einander hervorrufen kann.

642 Noch complicirter stellen sich die Erscheinungen, wenn die Dräthe, welche in verschieden warme Theile der Lösung getaucht werden, aus verschiedenem Metall bestehen.

Bei den Versuchen von Faraday [3]) ergab sich:

Flüssigkeit	Metalle	Das heisse Metall	
Kali	Zinn und Blei . .	Zinn sehr stark +	Blei stark +
	Zinn u. Cadmium	ebenso	Cadmium stark +
Verdünnte Schwefelsäure	Zinn und Eisen .	Eisen stark +	Zinn sehr stark +
	Blei und Eisen .	Eisen schwach +	Blei sehr stark +
Verdünnte Salpetersäure	Zinn, Blei } Eisen . .	Das heisse Metall stets +	
Schwefelkalium . .	Cadmium, Zinn } Zink .	Das kalte Metall —	
	Zinn, Zink, Silber } Blei . .	Zinn, Zink, Silber } schwach +	Blei stark —

[1]) Pacinotti, Cimento T. XIX, p. 234; Jahresber. 1865, S. 410*. — [2]) Bleekrode, Pogg. Ann. Bd. CXXXIII, S. 571. 1869*. — [3]) Faraday, Exp. Res. Ser. XVII, p. 1960 u. flgde. 1840*.

Vergl. auch die Versuche von Lindig über die Aenderung der elektrootorischen Kraft der Daniell'schen Kette beim Erwärmen der einen ler anderen oder beider Flüssigkeiten (§. 264).

Geschmolzene Salze können auch hier die Stelle der flüssigen Leiter ertreten. 643

Schmilzt man an einem Platindrath vor dem Löthrohr eine Kugel on kohlensaurem Natron, Chlornatrium, Chlorkalium, Chlorstrontium, odkalium, Borax, Borsäure u. s. f. an, und taucht in die Kugel einen kalten latindrath, so zeigt ein mit beiden Dräthen verbundenes Galvanometer inen Strom an, der durch das geschmolzene Salz vom heissen zum kalm Drathe geht. Aehnlich verhalten sich Dräthe von Palladium und Kupfer, welche in die an den Platindrath angeschmolzene Salzkugel eingetaucht werden. Ein Eisendrath giebt in der Reductionsflamme des Löthrohrs Ströme durch das Salz vom Platin zum Eisen. Wird der Eisendrath aber im Salz oxydirt, so kehrt sich die Stromesrichtung m. — Andrews hat durch Aneinanderreihen mehrerer solcher Elemente e Wirkung verstärkt. — Um stärkere Ströme zu erhalten, kann man ch die Salze in einem Platinlöffel schmelzen, welcher mit dem Galnometer verbunden ist, und dann in das geschmolzene Salz einen it dem anderen Ende des Galvanometerdrathes verbundenen Platinath eintauchen [1]). — Füllt man den Platinlöffel mit Soda, erwärmt ihn s zum Schmelzen des Salzes, senkt einen Platindrath hinein, und erärmt nach völligem Erkalten allmählich, so erhält man schon vor dem hmelzen zuerst einen Strom vom Löffel zum Drath durch das Salz. hmilzt das Salz am Löffel, so kehrt sich der Strom um. Ist die ganze lzmasse geschmolzen, so geht der Strom wieder vom heisseren Löffel m Drath.

Ein mit einer dünnen Glasschicht überzogener Platindrath, der an rselben mit einem heisseren Drath berührt wird, zeigt einen Strom m kalten Drath durch das Glas zum heissen. Ist die Glasschicht dicker, geht der Strom zuerst vom heissen zum kalten Drath und dann umkehrt [2]).

Hankel [3]) hat gleichfalls hierüber eine Reihe von Versuchen anstellt. Die Salze (Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorcalcium, Jodkalium, rsaures Natron, kohlensaures Kali und Natron und ein Gemisch beider, ro- und metaphosphorsaures Natron, schwefelsaures Natron und schwesaures Kali-Natron, schwefelsaures Kupferoxyd-Kali, saures chromsaures ali, chlorsaures Kali, salpetersaures Kali, salpetersaures Natron und nmoniak) wurden in einem Platintiegel geschmolzen, und von oben her 644

[1]) Andrews, Phil. Mag. [3] Vol. X, p. 433. 1837*; Pogg. Ann. Bd. XLI, S. 164*; ttger, Pogg. Ann. Bd. L, S. 58. 1840*. — [2]) Andrews, l. c. — [3]) Hankel, Pogg. n. Bd. CIII, S. 612. 1858*. Leipziger Berichte 12. Dec. Abh. d. K. S. Ges. d. Wissensch. l. VI, S. 255*.

ein Platin-, Gold- oder Silberdrath in die geschmolzene Masse eingetaucht, welche man sodann erkalten liess. Der Tiegel stand in einem Platingeflecht, welches mit dem einen Ende des Drathes des Galvanometers verbunden war; der eingesenkte Drath war mit dem anderen Ende desselben verbunden. Auch konnte man den Tiegel oder den Drath mit einem Elektroskop verbinden und bei Ableitung des nicht mit demselben verbundenen Theiles die freien Elektricitäten derselben beobachten.

Wird die im Tiegel erstarrte Salzmasse langsam erwärmt, so geht bei eintretender Leitung ein Strom von dem heisseren Tiegel durch die Salzmasse zu dem noch kalten Drath. Schmilzt die Salzmasse an den Tiegelwänden, so entsteht eine neue elektromotorische Erregung, die einen Strom vom Drath zum Tiegel veranlasst, und dieser Strom subtrahirt sich von dem ersten. Ist die Salzmasse ganz geschmolzen, so geht der Strom wieder vom Tiegel zum Drath, welcher letztere kälter bleibt (ausser beim schwefelsauren Kupferoxydkali). Löscht man die erwärmende Lampe, so gestalten sich die Erscheinungen genau umgekehrt, da der Tiegel schneller erkaltet als der Drath.

Ein Gemenge von gleichen Aequivalenten kohlensauren Kalis und Natrons bildet nach dem Erstarren eine graue glasige Masse, die nachher weiss und krystallinisch wird und bei dieser Umwandlung der Structur einen Strom vom Tiegel zum Drath verursacht.

Lösen sich die geschmolzenen Salze, z. B. Borax, nach dem Erstarren vom Tiegel ab, so entsteht ein Strom vom Drath zum Tiegel; legt sich die Salzmasse beim Erhitzen wieder an den Tiegel, so entsteht ein Strom in gleicher Richtung, der wahrscheinlich eine Folge der plötzlichen Abkühlung des Platintiegels durch die ihn berührende kältere Salzmasse ist.

645 Durch Einsenken verschiedener Elektroden in Substanzen, die in Porzellan- oder Thontiegeln geschmolzen waren, und Bestimmung der Stromesrichtung erhielt Gore[1]) eine Anzahl von Spannungsreihen, deren Zuverlässigkeit indess durch manche Umstände, wie ungleiche Temperatur der Elektroden, thermoelektrische Erregungen in letzteren selbst, elektrolytische Ausscheidungen an den Elektroden, beeinträchtigt werden kann. Auch ist die Temperatur der geschmolzenen Salze selbst nicht bestimmt. In den meisten Fällen (in geschmolzenem salpetersaurem und schwefelsaurem Ammoniak, Jodkalium, Jodnatrium, Brom- und Chlorcalcium und -Barium, -Blei, -Zink, doppelt-chromsaurem Kali) ist die Spannungsreihe im Allgemeinen dieselbe wie in den Lösungen; Platin, Gold, Kohle, Silber sind die negativsten, Magnesium, Aluminium, Zink die positivsten Körper. Silicium ist meist positiv gegen Kohle.

646 Wie zwischen heterogenen Metallen und Metallen und Flüssigkeiten zeigen sich auch Ströme beim Erwärmen der Berührungsstelle zweier Flüssigkeiten; jedoch ist es auch hier schwer zu entscheiden, ob d

[1]) Gore, Phil. Mag. [4] Vol. XXVII, p. 446. 1864*.

wirklich Thermoströme sind, oder vielmehr auf der Aenderung hemischen Verhaltens der sich berührenden Körper bei höheren eraturen beruhen.

Die Thermoströme zwischen Flüssigkeiten hat Nobili[1]) zuerst in der Weise nachgewiesen. In zwei mit Salz- oder Salpeterlösung te Tassen tauchten Platinplatten, welche mit dem Galvanometer municirten. In die Tassen waren die einen Enden von Baumwollten eingetaucht, welche mit derselben Lösung getränkt waren. Die ren Enden der Dochte waren um die einen Enden zweier Cylinder Thon von 2 bis 3 Zoll Länge und 3 bis 4 Linien Durchmesser gekelt. Diese Thoncylinder wurden befeuchtet, und sodann wurde das Ende des einen zu einer Spitze ausgezogen. Diese Spitze wurde zum Rothglühen in einer Lampe erhitzt und in das freie Ende des deren kalten Cylinders eingedrückt. Es entstand ein Strom, der durch Berührungsstelle vom heissen zum kalten Thoncylinder floss. Oder wurde der eine Cylinder erst getrocknet, dann auf die Länge von bis 2 Zoll erhitzt und ganz in den anderen Cylinder eingedrückt. Wegen des geringeren Widerstandes war jetzt die Intensität des entstehenden Stromes grösser. Cylinder von Kalk und Baryt gaben weniger deutliche Wirkungen, wohl wegen der geringeren Kraft, mit welcher dieselben das aufgesogene Wasser festhalten.

Auch E. Becquerel[2]) hat einige Versuche hierüber angestellt, indess ohne genauere Messungen. Die Flüssigkeiten befanden sich in dreifach Uförmigen Röhren, in deren mittlerer Biegung sie einander berührten und wo sie erwärmt wurden. In die äusseren Schenkel waren die Metallelektroden eingesetzt, welche mit dem Galvanometer verbunden waren. Zwischen Lösungen von Kupfervitriol und verdünnter Schwefelsäure, verdünnter Salzsäure und alkalischer Kochsalzlösung, concentrirter Salpetersäure und verdünnter Kalilauge, Lösungen von schwefelsaurem Cadmium und Salmiak, in welche Platinelektroden tauchten, ging der Strom stets vor dem Erwärmen von der letztgenannten zur erstgenannten Lösung durch die Contactstelle und wuchs stets beim Erwärmen. Beim Erwärmen der Contactstelle von Lösungen von schwefelsaurem Kali und Fünffach-Schwefelkalium ergab sich keine solche Vermehrung der Stromintensität.

Mit dem §. 58 beschriebenen Apparate (Fig. 246) hat Wild[3]) die thermoelektrische Erregung beim Erwärmen der einen Berührungsstelle zweier Lösungen untersucht, indem er die eine der Glasröhren des Apparates an der Trennungsfläche zweier Flüssigkeitsschichten mit einer Blechkapsel umgab, durch welche Wasserdampf geleitet wurde. Die andere Contactstelle hatte die Zimmertemperatur.

---

[1]) Nobili, Schweigg. Journ. Bd. LIII, S. 271. 1828*. — [2]) E. Becquerel, An de Chim. et de Phys. [4] T. VIII, p. 392. 1866*. — [3]) Wild, Pogg. Ann. Bd. CI S. 353. 1858*.

Es wurden z. B. beide Röhren unten durch Zinkkappen geschlossen, in dieselben Zinkvitriollösung und darüber Lösung von schwefelsaurer Magnesia gegossen. Beim Erhitzen der einen Berührungsstelle entstand in dem mit den Zinkkappen verbundenen Galvanometer eine Ablenkung, die einen Thermostrom durch die erwärmte Contactstelle von der schwefelsauren Magnesia zum Zinkvitriol angab.

Fig. 246.



Das Aufsteigen der erwärmten Lösungen oder die Mischung derselben konnte den hierbei entstehenden Thermostrom nicht veranlasst haben, da die beiden Flüssigkeiten und ihre Mischung der Spannungsreihe gehorchen (§. 58). Auch eine Erwärmung der Contactstelle der Metallkapseln mit den Lösungen wurde sorgfältig durch Umgebung derselben mit kaltem Wasser verhütet. — So ist also der Strom nur durch die Erwärmung der Contactstelle der Lösungen bedingt.

Um die elektromotorische Kraft dieser Ströme zu messen, wurden 5, 10, 15 oder 20 Elemente einer Thermokette aus Kupfer- und Neusilberdräthen in den Schliessungskreis des mit den Flüssigkeiten verbundenen Galvanometers so eingeschaltet, dass beim allmählichen Erwärmen der Thermokette in einem in Oel erhitzten Luftbade ihr Strom den Strom zwischen den Flüssigkeiten gerade aufhob. Man hatte sich überzeugt, dass die Intensität der Ströme der Thermokette der Temperaturdifferenz ihrer Löthstellen proportional war. Die elektromotorische Kraft eines Kupfer-Neusilberelementes wurde gleich Eins gesetzt. Dabei ergaben sich folgende Resultate:

1) Annähernd ist die elektrische Erregung beim Erwärmen der einen Berührungsstelle zweier Flüssigkeiten der Temperaturdifferenz der Berührungsstellen proportional.

2) Eine concentrirte und eine verdünnte Lösung giebt beim Erwärmen der Contactstelle einen schwachen Thermostrom, der von der verdünnten zur concentrirten Lösung durch die Contactstelle geht. Statt der verdünnten Lösung kann auch Wasser angewendet werden. Es war die thermoelektromotorische Kraft

$$\mathrm{Zk\,SO_4}\ (1{,}20) \mid \mathrm{Zk\,SO_4}\ (1{,}05) = 0{,}82.$$

Die eingeklammerten Zahlen bedeuten die specifischen Gewichte der Lösungen. — Mit dem Unterschied der Verdünnung wächst die elektromotorische Kraft.

3) Die Elektrolyte, welche unter sich dem Spannungsgesetze gehorchen, folgen demselben auch bei höheren Temperaturen, oder folgen dem Gesetze der thermoelektrischen Reihe.

Die thermoelektromotorischen Kräfte gegen schwefelsaures Kupfer-



oxyd (1,10) waren dabei für die schwefelsauren Salze bei gleichen Temperaturdifferenzen (etwa 40°):

KSO_4 (1,07)	$MgSO_4$ (1,05)	$ZkSO_4$ (1,09)	$FeSO_4$ (1,07)
5,72 ± 0,07	4,22 ± 0,35	3,61 ± 0,16	2,63 ± 0,03

$NiSO_4$ (1,04)	$FeSO_4$ (1,09)	$ZnSO_4$ (1,20)
2,59 ± 0,26	1,88 ± 0,05	1,54 ± 0,13

Die Ströme gehen stets durch die erwärmte Berührungsstelle von den genannten Salzen zur Kupferlösung. Die Reihe der Salze entspricht hier nahezu der ihrer Metalle in der gewöhnlichen Spannungsreihe.

4) Diejenigen Elektrolyte, welche unter sich nicht der Spannungsreihe angehören, folgen auch nicht der thermoelektrischen Reihe.

Die thermoelektromotorische Kraft

$$HSO_4\ (1,05)\ |\ ZkSO_4\ (1,20)\ \text{ist} = 23,2$$
$$HSO_4\ (1,05)\ |\ CuSO_4\ (1,10)\ \text{ist} = 24,1,$$

während, wenn die Schwefelsäure der Spannungsreihe angehörte, die Differenz beider Werthe 1,54 sein sollte.

Wild sieht die auf diese Weise erhaltenen Ströme als reine Thermoströme an, analog denen, welche beim Erwärmen der Löthstelle zweier Metalle entstehen. Wenn auch bei gleicher Temperatur die chemischen Anziehungen sehr wenig auf einander wirkender Salze A, B, C, welche bei der Krystallisation die Bildung von Doppelsalzen veranlassen, die oft die mittleren Eigenschaften der vereinten Salze besitzen, von der Art sind, dass die chemischen und elektrischen Differenzen derselben $A \mid B + B \mid C = A \mid C$ sind, so wäre es doch möglich, dass bei der höheren Temperatur t der Berührungsstelle von A und B die Differenz $A_t \mid B_t$ einen anderen Werth annimmt, und so die vermeintlichen Thermoströme auf einem nicht gleichmässig veränderten chemischen Verhalten der zusammengebrachten Salzlösungen zu einander beruhen. Zwischen Salzlösungen, die schon bei gewöhnlicher Temperatur dem Spannungsgesetz nicht folgen, kann dies noch viel mehr der Fall sein.

VII. Thermoelektrisches Verhalten der Gase. — Elektrische Eigenschaften der Flamme.

648 Aehnliche elektromotorische Kräfte, wie diejenigen, welche zwischen Metallen und Flüssigkeiten durch die Wärme hervorgebracht werden, scheinen sich auch zwischen ungleich erwärmten Metallen und Gasen herzustellen. Diese elektromotorischen Kräfte der Gase sind namentlich bei der Untersuchung der elektrischen Eigenschaften der Flamme beobachtet worden.

Die Gase der Flamme besitzen die bemerkenswerthe Eigenschaft, den Strom der Elektricität bis zu einem gewissen Grade leiten zu

können. Bei dieser Leitung treten indess besondere, complicirende Umstände auf. Einmal sind die verschiedenen Theile der Flamme in Folge der verschiedenen Zusammensetzung der in ihnen enthaltenen Gase elektromotorisch wirksam. Die hierdurch erzeugten Ströme wollen wir Flammenströme nennen. — Sodann können beim Einsenken von Metalldräthen in ungleich heisse Theile der Flamme noch durch die ungleiche Temperatur Ströme zwischen den Dräthen entstehen, welche wir mit dem Namen der thermoelektrischen bezeichnen wollen. — Endlich treten in der Flamme die Erscheinungen der Unipolarität auf [1]).

649 a. Leitungsfähigkeit der Flamme. Bringt man zwei mit den Polen einer Säule verbundene Platinstreifen von einander getrennt in gleicher Höhe in die Flamme und beobachtet die Intensität des Stromes an einem empfindlichen, in den Schliessungskreis eingeschalteten Galvanometer, so leitet die Flamme schon in den über dem eigentlichen Flammenkegel befindlichen Luftschichten, in denen die Streifen zu glühen beginnen [2]). Dicht unter der Spitze des Flammenkegels erreicht die Leitung ihr Maximum. — Ebenso findet eine Leitung statt, wenn man in den inneren Raum der Flamme einer Argand'schen Lampe von unten zwei Platindräthe einführt, so dass sie 3 Millimeter vom Saume der Flamme entfernt sind, und ebenso, wenn man hierbei den Luftzug von unten hemmt, indem man die Dräthe durch einen in das Zugrohr der Lampe eingesetzten Kork hindurchsteckt, wo dann der innere Raum der Flamme mit Weingeistdampf erfüllt ist. Je heisser die Flammen sind, desto besser leiten sie, so die Bunsen'schen Gasflammen, namentlich wenn sie mit Sauerstoff, statt mit Luft, gespeist werden. Besonders gut leiten Bunsen'sche Gasflammen, in die man ein Kalisalz gebracht hat; der Reihe nach schlechter leiten die Flammen bei Einbringung von Kali, Fluorkalium, salpeter- und kohlensaurem Kali, dann von schwefelsaurem, phosphorsaurem Kali, endlich noch schlechter bei Einbringung der flüchtigeren Haloidsalze, Chlor-, Brom- und Jodkalium. Aehnlich verhalten sich die Natriumsalze [3]). Flammen von Chlorstrontium, Chlorkupfer und borsäurehaltigem Weingeist leiten nach Matteucci [4]) schlechter [nach Becquerel [5]) besser], Joddampf und Quecksilberdampf haltende Flammen besser, Wasser und Schwefeldampf haltende schlechter als Flammen von reinem Weingeist.

650 b. Thermoelektrische Ströme in der Flamme. Sind die Dräthe bei dem Einsenken in eine Flamme gleich warm, so tritt bei

---

1) Die nähere Untersuchung der durch die Verbreitung der Verbrennungsgase in der Luft bewirkten Fähigkeit der Flamme, die Elektricität elektrisirter Körper schon aus einiger Entfernung abzuleiten, gehört nicht hierher. (Siehe darüber Riess' Reibungselektricität.) — 2) Buff, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXX, S. 1. 1851*. — 3) Hittorf, Pogg. Ann. Bd. CXXXVI, S. 230. 1869*. — 4) Matteucci, Phil. Mag. [4] Bd. VIII, S. 400. 1854*. — 5) Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. [3] T. XXXIX, p. 359. 1853, und T. XLII, p. 409. 1854*.



recten Verbindung mit einem Galvanometer kein Strom in dem-
uf. Sobald indess der eine Drath heisser ist als der andere, in-
B. bei dem §. 649 beschriebenen Versuch der eine Drath dünner
ıen wird, als der andere, oder der eine Drath in das Innere des
nkegels, der andere in den Saum der Flamme hineingeschoben
ıtsteht ein thermoelektrischer Strom von dem heisseren Drath
lteren durch die zwischen ihnen befindliche Gasschicht. Dasselbe
ıt nach Buff[1]), wenn man zwei auf horizontalen Glasplatten be-
Platindräthe aufbiegt und so an die Flamme bringt, dass sie sich
ammenkegel von aussen anschliessen. Sind beide ausser der
, oder in ihrem blauen Saume, so entsteht stets zwischen ihnen
m vom heisseren zum kälteren. Eine ähnliche Erscheinung zeigt
nn man zwei Platindrathspiralen an zwei entsprechenden Punk-
Flamme einsenkt, wo wegen ihrer gleichen Temperatur zwischen
ein Strom entsteht. Erhitzt man nun den einen der Dräthe durch
hrohrflamme bis zum Weissglühen, so entsteht ein Strom von dem
n zum nicht erhitzten Drath durch die Flamme. Hierbei könnten
uch die Gase der Löthrohrflamme elektromotorisch wirken.

n ganz analoges Verhalten beobachtete Buff[2]) bei folgender Ver-
he. In ein horizontales Glasrohr wurden zwei mit dem Galvano-
verbundene Platindräthe bis auf etwa 4 Linien Entfernung von
r eingeschoben, und durch eine untergehaltene Lampe das in der
befindliche Ende des einen oder anderen Drathes stärker erhitzt.
tand ein Strom, der von der heissesten Stelle durch das Glas zu
lteren Drathe ging. Beim Einschmelzen der Dräthe in das Glas
sselbe Verhalten statt. Wurden nun beide Dräthe in zwei ge-
und unten zugeschmolzene Röhren eingesenkt, die eine erhitzt
die andere gelegt, oder ihr nur bedeutend genähert, so zeigte
Strom in derselben Richtung wie bei dem ersten Versuche. In
zten Fall übernahm jedenfalls die zwischen den Glasröhren be-
dünne Luftschicht der Flamme die Stelle eines Leiters. Beim
der Röhren mit Weingeistdampf, ebenso bei Anwendung von
Silber-, Kupfer-, Eisen-, Zinkdräthen in den
Glasröhren ergaben sich dieselben Resul-
tate; ebenso bei Benutzung von Röhren
voll Braunstein oder voll Quecksilber von
der Gestalt der beistehenden Figur, von
denen die eine an ihrem geschlossenen
Ende erhitzt wurde.

Fig. 247.



Flammenströme. Neben diesen Strömen sind auch die Ströme 651
ıchten, welche durch die ungleiche chemische Beschaffenheit der
verschiedenen Theilen der Flamme hervorgerufen werden und

[1]) uff, l. c. — [2]) Buff, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XC, S. 277. 1854*.

die wir mit dem Namen der eigentlichen **Flammenströme** bezeichnet haben.

Senkt man z. B. von unten in den inneren dunklen Theil der Flamme einen Drath, und nähert der Flamme von aussen einen zweiten Drath, so entsteht der Strom von innen nach aussen durch die Flamme. Wird der äussere Drath selbst in den Saum der Flamme eingeschoben und dadurch zum Glühen erhitzt, so bleibt die Richtung des Stromes unverändert; der zwischen den verschieden heissen Dräthen entstehende **Thermostrom** wird also von dem **Flammenstrom** überwogen. Erst wenn der äussere Drath bis in den leuchtenden Theil der Flamme eintritt, zeigt sich eine Umkehrung der Stromesrichtung zu Gunsten des Thermostromes.

652 Ein Analogon für diese Erscheinungen bietet folgender Versuch von **Buff** (l. c.) dar. Man schiebt in das Innere einer an ein Glasrohr geblasenen Glaskugel einen Platindrath ein, der nirgends das Glas berührt, erhitzt die Kugel in einer Weingeistflamme und nähert ihr von aussen einen zweiten Drath. Sowie dieser Drath glüht, so ladet sich ein mit dem **inneren** Drath verbundenes Elektroskop positiv, so dass also ein Strom positiver Elektricität vom heissen zum kalten Drath durch das Glas geht. Füllt man aber die Glaskugel mit Weingeist, stellt sie mit dem Ende ihres Glasrohres in Weingeist, erhitzt die Kugel in der Weingeistflamme, und nähert nun einen Drath von aussen, so entsteht ein Strom von dem inneren, Weingeist haltenden Raum der Kugel zu dem äusseren Drath, welcher sich somit positiv ladet, selbst wenn er stärker erhitzt ist, als der in der Kugel befindliche.

Zum Theil kann durch diese Resultate ein älterer Versuch von **Becquerel**[1]) eine Erklärung finden. Er umgab ein Glasrohr mit einer Platinspirale und senkte in dasselbe einen Platindrath. Beim Erhitzen in einer Weingeistlampe erwies sich der Drath in dem Rohre bei Ableitung der Platinspirale an einem Condensator als positiv elektrisch. Auch hier kann die mit Weingeistdampf umgebene Spirale gegen den im Inneren des Rohres mit Luft umgebenen Platindrath elektromotorisch wirken. Indess können dabei auch noch die verschiedenen Temperaturen der Spirale und des Drathes von Einfluss sein.

653 Aehnliche Versuche hat auch **Gaugain**[2]) angestellt.

Bringt man in zwei 15 bis 20 Centimeter lange, unten geschlossene Glasröhren Platindräthe, von denen der eine zur Erde abgeleitet, der andere mit einem Elektroskop verbunden ist, füllt in die eine Röhre eine kleine Menge Weingeist, und berührt oder nähert auch nur in einer Flamme die unteren Glaskuppen der Röhren einander, so erhält man am Elektroskop eine Ladung, welche anzeigt, dass der im lufthaltigen Rohre befind-

---

1) **Becquerel**, Ann. de Chim. et de Phys. T. XXIII, p. 149. 1823*. — 2) **Gaugain**, Compt. rend. T. XXXVII, p. 83, 584, 653. 1853*.

he Drath sich mit positiver Elektricität, der in dem mit Weingeist-
mpf erfüllten Rohre mit negativer geladen hat. Man kann die Glas-
hren auch erst nach dem Auslöschen der Lampe berühren. — Sind
ide Röhren mit Weingeistdampf erfüllt, so erhält man, wenn beide
öhren gleich heiss sind, keine Ladung des Elektroskopes. Wendet man
att der Luft Sauerstoff, statt des Weingeistdampfes Aetherdampf, Stick-
off, Kohlensäure, Wasserstoff, Wasserdampf an, und Dräthe von Gold,
lber, Kupfer, Eisen, so giebt stets der in Sauerstoff befindliche Drath
m Elektroskop eine positive Ladung.

Enthält das eine Rohr sauerstoffhaltige Gase, das andere Luft, so
igt der Drath im ersten negative Elektricität, wenn das Gas wenig,
wa $^1/_{100}$ Sauerstoff enthält, bei grösserem Sauerstoffgehalt desselben
agegen positive Elektricität.

Es stellen demnach diese Elemente, wie es scheint, wirkliche Gas-
emente dar, in welchen die Erregerplatten mit den betreffenden hete-
genen Gasen beladen sind und als Zwischenleiter das erhitzte Glas,
ler auch noch die zwischen den Glasröhren befindliche heisse Luft der
lamme dient.

Enthalten beide Röhren Luft, die eine aber einen Platindrath, die
idere einen Eisendrath, so ladet sich letzterer negativ; bei Wieder-
olung des Versuches nimmt die Grösse der Ladung ab, wenn beide
öhren offen sind. Ist indess das den Eisendrath enthaltende Rohr unten
id oben geschlossen, so kann man den Versuch beliebig oft mit gleichem
rfolg wiederholen. Vermuthlich nimmt hierbei der Eisendrath der ihn
ngebenden Luft bei dem ersten Erhitzen den Sauerstoff, so dass die
isammensetzung der Gase in beiden Röhren dadurch verschieden wird.
ringt man beide Dräthe in dasselbe Glasrohr und erhitzt sie darin,
erhält man keinen Strom, da jetzt beide Dräthe von gleichem Gase
ngeben sind.

Ganz ähnliche elektromotorische Erregungen, hervorgebracht zum **654**
heil durch die thermoelektrische Wirkung der Flamme, zum Theil durch
e Verschiedenheit der Zusammensetzung des sie bildenden Gases und
s Brennmaterials, treten ein, wenn man in einzelne Theile der Flamme,
elche verschieden hoch über dem Niveau des Brennmaterials liegen,
er in einen Theil der Flamme und das Brennmaterial selbst Dräthe
isenkt, den einen oder den anderen derselben ableitet, und den nicht
geleiteten Drath mit dem Elektroskop verbindet.

Wenn man z. B.[1]) eine kupferne Schale, in welcher Alkohol brennt,
t einem Elektroskop verbindet, so wird dies positiv geladen. Ein in
e Flamme gesenkter Metallstreif führt dagegen dem Elektroskop nega-
ve Elektricität zu. Dieselben Resultate liefert ein brennender Papier-
eif. Senkt man zwei gleiche Metallstreifen in verschiedenen Höhen in

[1]) Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. T. XXVII, p. 14. 1824*; Pogg. Ann.
. II, S. 202*.

eine Weingeistflamme, so ladet sich der heissere negativ. — Eine durch Löthrohr angeblasene Kerzenflamme verhält sich ebenso.

655 Hankel[1]) hat die verschiedenen, diese elektromotorische Erregung bedingenden Ursachen in einer Weingeistflamme näher untersucht. Ein in den Weingeist einer isolirten Weingeistlampe eingesenkter Drath wurde mit einem Elektroskop verbunden, und die Elektricität der Flamme durch Bleche abgeleitet, welche in verschiedener Höhe in dieselbe eingesenkt wurden.

Legt man ein Platinblech unmittelbar auf den Docht einer nicht brennenden Weingeistlampe, so ladet sich der in der Lampe befindliche Drath, sei er von Platin, Gold, Silber u. s. f., negativ. Seine Ladung sei *a*. Es ergab sich so:

a. Platin | Platin . . .	0,07	*a*. Platin | Eisen	— 0,60
a. Platin | Gold	— 0,37	*a*. Platin | Aluminium	— 1,25
a. Platin | Silber . . .	— 0,32	*a*. Platin | Zink	— 1,4
a. Platin | Kupfer . .	— 0,45		

Erhebt man das Blech mitten in der Flamme der Lampe, so subtrahirt sich von der eben erwähnten Spannung *a* die elektrische Erregung des Bleches in der Flamme *c*, welche eine Bewegung der positiven Elektricität von dem heissen Blech zur Lampe, durch die Flamme von oben nach unten bedingt. Die jetzt eintretende Ladung *b* des Drathes nimmt mit dem Heben des Bleches ab und kann auch den umgekehrten Werth annehmen. Bei weiterer Entfernung von dem Docht tritt dann die Erregung *c* wieder zurück, und die elektrische Ladung nähert sich mehr der beim Auflegen des Bleches auf den Docht erhaltenen. Durch Beobachtung der Werthe *a* und *b* kann man den Werth $c = a - b$ berechnen. Der Werth *c*, welcher nur von der Einwirkung der heissen Flamme auf das Platinblech herrührt, muss bei Anwendung verschiedener Dräthe zur Ableitung der Elektricität des Alkohols in der Lampe derselbe bleiben. Er ergab sich bei Dräthen von Gold, Silber, Kupfer, Eisen, Aluminium zu 1,62 bis 1,79. Nur bei Platin und Zink war er 1,40 und 1,31.

Wurden dagegen verschiedene Metallbleche an Stelle des Platinbleches in die Flamme gebracht, so ergaben sich für die Werthe *c* folgende Resultate:

c. Gold	0,67	*c*. oxydirtes Eisen . . .	0,97
c. Platin	1,06	*c*. oxydirtes Kupfer . .	0,98
c. Palladium . . .	0,82	*c*. Coaks	0,9
c. Silber	0,90		

[1]) Hankel, Abhandl. der K. Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften Bd. VII, S. 1. 1859* und Pogg. Ann. Bd. LXXXI, S. 212. 1850*.



Bei gleicher Temperatur des in der Flamme befindlichen Körpers hat seine Gestalt und Masse keinen Einfluss auf die elektromotorische Erregung durch die Flamme.

Ist der Körper in der Flamme durch künstliche Mittel stets auf gleicher Temperatur erhalten, wie z. B. ein mit Eiswasser gefüllter Platintiegel, so ändern sich die elektrischen Erregungen in verschiedenen Stellungen desselben in der Flamme nicht, da nun die thermoelektrische Erregung *c* verschwindet. Letzteres zeigt sich auch, wenn man zwei aus isolirten Gefässen ausfliessende und mit Elektroskopen verbundene Wasserstrahlen in verschiedener Höhe durch die Flamme hindurchleitet. Dann entsteht zwischen ihnen, da die Flamme sie nicht erwärmt, keine neue elektrische Differenz.

Aus demselben Grunde bemerkte Becquerel zwischen einem in einer Weingeistlampe glühenden Platintiegel und dem durch Eis abgekühlten Weingeist der Lampe einen von oben nach unten durch die Flamme gehenden Strom, welcher bei Füllen des Tiegels mit Eis verschwand, da vermuthlich die nun zurückbleibende Erregung *a* zu klein war, um bei den von Becquerel angewandten Methoden beobachtet zu werden [1]).

656 Verbindet man zwei in die Flamme eingesenkte, ungleich erhitzte Dräthe, oder den einen in der Flamme befindlichen und den anderen in den Weingeist der Lampe eingesenkten Drath mit einem Galvanometer mit langem Drath (Hankel benutzte ein Spiegelgalvanometer mit Doppelnadel und einem Multiplicator von 9960 Windungen), so erhält man in demselben Ströme, welche vollständig den im vorigen Paragraphen angegebenen elektroskopischen Erscheinungen entsprechen. Es können also die Ströme hierbei durch die Flamme von dem oberhalb befindlichen heisseren Drath zum unterhalb liegenden kälteren oder in der Lampe befindlichen oder umgekehrt fliessen [2]).

Beim Einsenken von Platinspiralen in eine Löthrohrflamme erhielt Grove [3]) Ströme, die von der der Oeffnung des Löthrohrs näheren, weniger heissen zu der entfernteren, weissglühenden Spirale liefen, also den von Hankel beobachteten Strömen entgegen gerichtet waren. Sind die Dräthe gleich weit von der Oeffnung, so ist der heissere Drath positiv.

657 Diesen Resultaten entsprechend ergaben frühere Versuche von Pouillet [4]), dass eine Platinspirale, welche eine Wasserstoffflamme von 3 Zoll Höhe und 4 bis 5 Linien Breite umgiebt, positiv, eine in sie hineingesenkte

---

[1]) Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. [3] T. XLII, p. 412. 1854*. — [2]) Hankel, l. c. — [3]) Grove, Phil. Mag. [4] Bd. VII, S. 47. 1854*. — [4]) Pouillet, Ann. de Chim. et de Phys. T. XXXV, p. 410. 1827*; Pogg. Ann. Bd. XI, S. 426*.

Platinspirale negativ elektrisch wird, ebenso wie das Metallrohr, aus welchem die Flamme herausbrennt. Lässt man daher eine Wasserstoffflamme zwischen zwei entgegengesetzt elektrisirten Kugeln brennen, so wird sie zur negativen hingezogen[1]). Pouillet schloss hieraus, dass beim Verbrennen der Wasserstoff an seine Umgebung negative, der sich mit ihm verbindende Sauerstoff positive Elektricität abgebe, was aber nicht durch den Versuch bewiesen ist. Flammen von Alkohol, Aether, Wachs, Oelen, Fetten, Leuchtgas geben dieselben Resultate. Die Flammen von Kohlenoxyd und Schwefel, Dämpfe von Phosphorsäure, schweflichter und Benzoesäure gehen zur positiven Kugel; russende Flammen setzen den Russ an der negativen Kugel ab[2]) (vergl. §. 659). Nach Matteucci soll diese Erregung bei Anwendung von platinirtem Platin[3]) stärker sein.

Bei diesen Versuchen muss stets der nicht mit dem Elektroskop verbundene Theil der Flamme abgeleitet werden.

Beim Verbrennen eines oben flachen Kohlencylinders (oder geruchlosen Räucherkerzchens) auf einem mit einem Condensator verbundenen, oder direct auf ein Säulenelektroskop geschraubten Blech nimmt letzteres negative Ladung an. Ebenso wird ein über dem brennenden Kohlencylinder horizontal aufgestelltes Messingblech, oder eine eben solche Drathgaze positiv elektrisch[4]). Hierbei muss wiederum die Elektricität des Kohlencylinders abgeleitet werden. Beim Verbrennen eines Kohlencylinders für sich in Sauerstoff nimmt er keine Ladung an.

Aehnliche Versuche hat schon Volta angestellt, indem er z. B. in einem isolirten Kohlenofen die glühenden Kohlen mit kalten bedeckte und den Ofen mit einem Strohhalmelektroskop verband. Dasselbe lud sich bei langsamem Anbrennen der Kohlen mit negativer Elektricität. Bei starkem Zuge nahm die Erregung ab.

658 Die Ursache der Erregung der Flammenströme ist noch nicht völlig ergründet worden. Matteucci[5]) ist geneigt, vorzüglich dem Wasserdampf in der Flamme die elektromotorische Thätigkeit zuzuschreiben; derselbe soll dabei wie ein Elektrolyt wirken. Da am unteren Ende der Flamme mehr oxydirbare Substanzen, Wasserstoff und Kohlenstoff, am oberen Ende mehr Sauerstoff vorhanden ist, so würde hierdurch eine elektromotorische Erregung zwischen den an beiden Stellen eingesenkten Dräthen statthaben, und der Strom durch den Wasserdampf geleitet werden. Werden die beiden Dräthe nach dem Auslöschen der Lampe in Wasser getaucht, so zeigt der zwischen ihnen auch jetzt noch in derselben Richtung, wie in der Flamme, entstehende Strom, von dem oberhalb in dieselbe eingesenkten zu dem unterhalb befindlichen Drath, die Pola-

---

1) Brande, Phil. Trans. 1814, S. 1*; Gilb. Ann. Bd. LII, S. 375*. — 2) Reitlinger und Kraus, Wiener Ber. Bd. XLVI, [2] S. 367. 1863. — 3) Matteucci, Ann. de Chim. et de Phys. [3] T. XVI, p. 274. 1846*. — 4) Pouillet, l. c. — Riess, Reibungselektricität, Bd. I, §. 957 u. flgde.* — 5) Matteucci, Phil. Mag. [4] Bd. VIII, S. 399. 1854*.

risirung der Dräthe in der Flamme an. — Grove[1]) glaubt der Mitwirkung des Wasserdampfes nicht zu bedürfen, sondern meint, da in Folge der allmählichen Abnahme der oxydirbaren Substanzen der Flamme (Wasserstoff und Kohlenstoff) und Zunahme des Sauerstoffs von unten nach oben der chemische Process der Verbrennung in der Flamme eine bestimmte Richtung erhalte, so müsse schon in Folge dieser Ursachen ein Strom entstehen, dessen Intensität zunimmt, wenn man entferntere Theile der Flamme mit einander verbinde, eine Ansicht, die mit unseren sonstigen Erfahrungen über die Stromesbildung nicht übereinstimmt. — Henrici[2]) endlich suchte die Ursache der elektromotorischen Erregung in der Flamme nur in ihrer Reibung am Metall. — Jedenfalls wird man indess, wie wir es im Vorhergehenden zu thun gesucht, die verschiedenen Ursachen der elektrischen Wirkung der Flamme aus einander halten müssen; einmal die ungleiche Zusammensetzung der Gase der Flamme an verschiedenen Orten, so dass beim Einsenken zweier gleich warmer Dräthe in dieselben sich ein förmliches Gaselement mit der Flamme als gasförmigem Zwischenleiter bildet; dann aber auch die verschiedene Temperatur der Flamme an verschiedenen Orten, wodurch die Elektroden verschieden erhitzt werden. — Es lässt sich noch nicht entscheiden, ob die durch letztere Ursache entstehende elektrische Differenz nur dem Temperaturunterschied allein zuzuschreiben sei und so den zwischen Metallen auftretenden Thermoströmen völlig analog ist, oder ob nicht auch durch die ungleiche Temperatur der Elektroden, wie wahrscheinlich auch beim Einsenken von ungleich warmen Metallen in elektrolytische Flüssigkeiten, die elektrisch-chemischen Beziehungen der in der Flamme befindlichen Dräthe zu den sie umgebenden Gasen, ebenso auch die Dichtigkeit dieser auf ihnen condensirten Gase und mithin die zwischen letzteren und den Dräthen statthabenden elektromotorischen Kräfte sich ändern.

d. Unipolare Leitung der Flamme. Wir schliessen an diese **659** Beobachtungen die Untersuchung der unipolaren Leitung an, welche die Flamme brennender Körper zeigt[3]).

Sind beide Pole einer Säule mit Elektroskopen verbunden, und berührt man den einen oder anderen derselben oder beide zugleich mit den Flammen von isolirten Weingeistlampen, so behalten die Goldblättchen der Elektroskope ihre Divergenz. — Ebenso werden die Elektricitäten derselben völlig abgeleitet, wenn die Lampen (von Metall) mit dem Erdboden verbunden sind. Wird der eine Pol mit der abgeleiteten Flamme berührt, so zeigt das Elektroskop am anderen das Maximum der Spannung.

Werden die Leitungsdräthe beider Pole gemeinschaftlich in eine Flamme gesenkt und ist sie isolirt, so behalten beide Elektroskope fast ganz ihre Divergenz, wie wenn die Flamme nicht leitete. Wird dagegen

---

1) Grove, Phil. Mag. [4] Bd. VII, S. 47; Bd. VIII, S. 403. 1854*. — 2) Henrici, Pogg. Ann. Bd. LXXIX, S. 476. 1850*. — 3) Erman, Gilb. Ann. Bd. XI, S. 150. 1802*; Bd. XXII, S. 14. 1806*.

die Flamme selbst ableitend mit dem Erdboden verbunden, so wird bei hinlänglicher Oberfläche der Elektroden das Elektroskop am positiven Pol völlig entladen, während das am negativen das Maximum der Ladung zeigt. Während also die Weingeistflamme der positiven Elektricität hinlänglichen Abfluss gestattet, bietet sie dem Eintritt der negativen einen bedeutenden Widerstand dar.

Die Flamme des Weingeistes ist also **positiv unipolar**.

Die Leuchtgasflamme, die Flamme vom Aether, von Oelen, Bernstein, Kampfer, Harz, Wachs, Talg, Wasserstoff verhält sich ebenso, die Flamme des Phosphors ist dagegen nach Erman **negativ unipolar** [was Hittorf[1]) nicht beobachtete]; die des Schwefels leitet gar nicht.

An die in die Flamme einer Kerze gesenkten Dräthe setzen sich die in derselben umherschwimmenden Russ- und Kohletheilchen an, und zwar an den positiven Drath, aus welchem sich die Elektricität leichter in die Flamme verbreitet, in fein verzweigten dendritischen Formen, die in Folge des aufsteigenden Luftzuges der Flamme hauptsächlich nach oben hin fortwachsen. Diese Russdendriten treten am negativen Drath weniger hervor. Sie sind zuerst von Ritter[2]) beobachtet worden.

Leitet man die Flamme einer Weingeistlampe durch einen Platindrath ab, welcher in gleicher Höhe mit den Poldräthen eines Zinkkohleelementes in dieselbe eintaucht, so besitzen die letzteren gegen den ersteren keine elektrische Differenz. — Dennoch zeigt sich die Entladung des positiven Poldrathes. Indess ist dieselbe nicht ganz vollständig und der negative Drath zeigt nicht das volle Maximum der Spannung. Bei der Einschaltung eines Galvanometers in den Schliessungskreis des Elementes zeigt sich ein, wenn auch sehr schwacher Strom, so dass die Flamme also ganz wenig leitet.

Dass die Flamme auch ein wenig die negative Elektricität leitet, zeigt auch folgender Versuch von Andrews[3]): Man verbindet den positiven Pol einer Säule mit einem Platindrath a, der vermittelst eines Korkes in eine Glasröhre voll Weingeist eingesenkt ist, in welche andererseits gleichfalls durch einen Kork ein Platindrath b eingefügt ist, und bringt nun den Drath b sowie den negativen Poldrath der Säule in eine Flamme. Bei Ableitung der Flamme zur Erde steigt jetzt der Ausschlag der Goldblättchen des mit dem positiven Pol verbundenen Elektroskopes und sinkt der Ausschlag der Blättchen des Elektroskopes am negativen Pol der Säule, weil jetzt die Ableitung des positiven Poles durch den schlecht leitenden Alkohol und die Flamme geringer ist, als die Ableitung des direct mit der Flamme verbundenen negativen Poles.

660 Leitet man die Flamme, in welche man die Poldräthe einer Säule eingesenkt hat, nicht direct ab, sondern durch einen in den Weingeist

---

1) Hittorf, Pogg. Ann. Bd. CXXXVI, S. 233. 1869*. — 2) Ritter, Gilb. Ann. Bd. IX, S. 337. 1801*. — 3) Andrews, Phil. Mag. Bd. IX, S. 176. 1836*; Pogg. Ann. Bd. XLIII, S. 310*.

derselben gesenkten Drath, in den vielleicht noch eine Säule eingefügt ist, die ihm eine gewisse Ladung ertheilt, oder bringt man die Poldräthe in verschiedenen Höhen oder an verschieden heissen Stellen in die Flamme, so addiren sich die hierbei auftretenden elektrischen Differenzen unmittelbar zu der Differenz zwischen den Poldräthen vermöge des unipolaren Verhaltens der Flamme.

Sind die Polflächen in der Flamme ungleich, benutzt man z. B. verschieden grosse und lange Platinbleche und Dräthe, so nimmt mit dem Wachsen der positiven Polfläche die Ladung derselben auf Null ab, der negative Pol erhält nach und nach das volle Maximum der Ladung. Wird aber die negative Polfläche vergrössert, so vermehrt sich die Spannung am positiven und vermindert sich die am negativen Pol[1]).

Schaltet man in den Schliessungskreis einer Säule, deren Poldräthe von Platin in eine Bunsen'sche Gasflamme gesenkt sind, ein empfindliches Galvanometer ein, so zeigt letzteres einen Ausschlag, der unabhängig ist von dem Abstand der Elektroden, so lange die negative Elektrode an derselben Stelle bleibt und die positive Elektrode überhaupt in dem heissen Flammenkegel verbleibt. — Verschiebt man dagegen die negative Elektrode, so wächst der Ausschlag sehr bedeutend, wenn sie in die heisseren Stellen, unmittelbar über dem inneren kalten Kegel, gelangt. Es ist dies wieder ein Beweis, dass der Widerstand für den Durchgang der Elektricität fast ausschliesslich auf der negativen Elektrode zu suchen ist und gegen denselben der Widerstand der Flamme zwischen der positiven und negativen Elektrode fast verschwindet.

Bringt man daher auf das Ende der einen oder anderen Elektrode von Platin eine Perle von kohlensaurem Kali, so wird hierdurch, wenn die Perle sich auf der negativen Elektrode befindet, die Flamme sehr viel leitender, der Strom viel intensiver, als wenn sie sich auf der positiven Elektrode befindet. Da im ersteren Fall der Widerstand an der negativen Elektrode wesentlich verringert ist, tritt jetzt der Widerstand der Flammengase zwischen den Elektroden mehr hervor, es nimmt bei Annäherung der positiven Elektrode an die negative die Stromintensität zu[2]).

Entsprechend vermindert die Vergrösserung der Polfläche den Widerstand der Flamme namentlich an der negativen Elektrode. So erhielt Hankel an einem empfindlichen Spiegelgalvanometer die Ausschläge 34 und 294, als er eine Weingeistflamme in den Schliessungskreis eines Bunsen'schen Elementes einschaltete, und der Strom der positiven Elektricität erst von der grossen zur kleinen Oberfläche und dann umgekehrt floss[3]).

Senkt man in eine Flamme zwei Dräthe, den einen nur mit seiner Spitze, den anderen ganz hinein, oder senkt man einen dickeren und

---

[1]) Andrews, l. c.; Hankel, l. c. — [2]) Hittorf, l. c. — [3]) Andrews, Hankel, auch Hittorf l. c.

einen dünneren Drath gleich tief ein, so geht bei Verbindung beider Dräthe mit dem Galvanometer der Strom vom tief eingesenkten oder dickeren Drath zu der Flamme. Hierbei wirkt freilich zugleich die ungleiche Erwärmung und unpolare Leitung der Flamme [1]. Indess auch Wasserstrahlen, welche durch die Flamme gespritzt werden, und mit den Polen der Säule verbunden sind, zeigen dasselbe Verhalten wie Metalldräthe, zum Beweise, dass die thermoelektrischen Erregungen in der Flamme für die erwähnten Erscheinungen nicht bestimmend sind.

661 Verbindet man die Poldräthe der Säule einerseits mit dem Alkohol der Lampe und andererseits mit einem in der Flamme befindlichen Leiter, während die Flamme selbst abgeleitet ist, so treten wiederum die elektromotorischen Erregungen der verschiedenen Leiter in der Flamme complicirend zu den einfacheren Erscheinungen hinzu; stets jedoch beobachtet man, mit Rücksicht auf die verschieden grossen Zuleitungsflächen einen leichteren Uebergang der positiven Elektricität in die Flamme. Die Stellung des Leiters in der Flamme hat auf diesen Uebergang keinen Einfluss.

Dabei ist zu berücksichtigen, dass ein an verschiedenen Stellen in die Flamme gesenktes Blech die Flamme verschieden gut ableitet. Dies zeigt sich in folgenden Versuchen. Verbindet man den einen Pol einer Säule mit einem in den Weingeist einer Lampe eingesenkten Golddrath, den anderen mit einem in verschiedenen Höhen in die Flamme eingesenkten Platinblech, so addirt sich der Strom der Säule zu dem Strom, der durch die Flamme selbst zwischen dem Golddrath und Platinblech erzeugt wird. Fügt man in den Schliessungskreis ein Galvanometer ein, und subtrahirt von den an ihm gemessenen Intensitäten stets die Intensität des durch die Flamme allein erzeugten Stromes, so ist, wenn man die Richtung des Stromes durch einen Commutator wechselt, die berechnete Intensität desselben verschieden, je nachdem der Strom in der Flamme auf oder nieder steigt und je nach der Lage des Blechs in der Flamme. Ist das Platinblech 25 Millimeter über dem Docht, so ist der aufsteigende Strom stärker als der niedersteigende; ist es 50 Millimeter über dem Docht, so sind beide gleich, ist es 75 bis 100 Millimeter über demselben so ist der niedersteigende Strom der stärkere.

Da die Flamme die positive Elektricität besser leitet, so muss also das Blech nahe dem Docht besser die Elektricität ableiten, als die Lampe selbst, in höherer Stellung aber schlechter.

Mit wachsender Stromintensität vermehrt sich die Differenz der aufsteigenden und absteigenden Ströme [2]).

Hierauf beruht auch die Erklärung einer Beobachtung von Andrews [3]) dass eine Säule von 20 Wollaston'schen Elementen Jodkalium zersetzen

[1]) Henrici, l. c. — [2]) Hankel, l. c. — [3]) Andrews, l. c.

kann, wenn in ihren Schliessungskreis eine Gasflamme in der Weise eingeschaltet wird, dass ihre messingene Ausströmungsröhre mit dem negativen Pol, eine in der Flamme hängende Platinspirale mit dem positiven Pol der Säule verbunden ist. Bei entgegengesetzter Verbindung tritt eine schwächere oder keine Zersetzung ein. — Je nach der Lage der in die Flamme eingesenkten Spirale hätte hier auch gerade das umgekehrte Resultat erzielt werden können. — Wenn die schnell ihre Richtung wechselnden Ströme eines Saxton'schen Inductionsapparates durch die über einem angefachten Holzkohlenfeuer aufsteigende heisse Gassäule geleitet wurden, gingen nur die in derselben absteigenden Ströme durch sie hindurch.

662 Senkt man die beiden Poldräthe der Säule in gleicher Höhe in die Flamme, und verbindet einen dritten in die Flamme gesenkten Ableitungsdrath mit dem Elektroskop, so zeigt dieser, wenn der positive Pol der Säule zur Erde abgeleitet wird, keine, oder nach Hankel eine geringe Spannung, wenn aber der negative Pol abgeleitet wird, fast die volle Spannung der Säule, indem wiederum die Flamme die positive Elektricität leichter zum Ableitungsdrathe hinleitet, als die negative.

Auch hier hat die Stellung des Ableitungsdrathes in der Flamme keinen Einfluss auf die Ladung des Elektroskops, wenn man dabei die zwischen demselben und den Poldräthen der Säule durch die verschiedene Erregung in der Flamme erzeugte elektromotorische Erregung, welche sich zu den hier betrachteten Erscheinungen hinzufügt, subtrahirt.

663 Nach diesen Versuchen erklärt Hankel die unipolare Leitung der Flamme durch einen gewissen „Uebergangswiderstand", den die negative Elektricität mehr als die positive bei ihrem Eintreten in die Flamme erleide. Dieser Uebergangswiderstand würde an der Eintrittsstelle der Elektricitäten in die Flamme stattfinden, da z. B. in dem zuletzt beschriebenen Versuch die Entfernung des Ableitungsdrathes von den Poldräthen der Säule ohne Einfluss ist. In Folge dieses Uebergangswiderstandes giebt eine Säule, deren Elektroden symmetrisch in eine Flamme eintauchen, einen Strom von stärkerer Intensität, einen viel grösseren Ausschlag an einem in ihren Schliessungskreis eingefügten Galvanometer, wenn die negative Elektrode eine grosse, die positive eine kleinere Oberfläche besitzt, jene z. B. ein Platinblech, diese ein Platindrath ist, als im umgekehrten Falle. Mit wachsender elektromotorischer Kraft der Säule würde der Widerstand am negativen Pol wachsen müssen. — Was die Ursache dieses „Uebergangswiderstandes" ist, bedarf noch der weiteren Untersuchung. Wir werden auf einen ähnlichen Uebergangswiderstand in dem Capitel Funkenentladung und Inductionsfunken zurückkommen.

VII. Versuche zur Zurückführung der Erzeugung d thermoelektrischen Ströme auf das anderweitige phy lische Verhalten der Körper.

664 Man hat vielfach versucht, die Erregung der thermoelektrischen mit dem sonstigen Verhalten der sich berührenden Körper in Be zu setzen.

Zuerst sollte die verschiedene Vertheilung der Wärme zu beide der Berührungsstelle der heterogenen Körper die Ströme bedinge

Insofern diese verschiedene Vertheilung durch die verschiede der sich berührenden Metallstäbe verursacht wird, erregt sie ind den Versuchen von Magnus und Le Roux keine Thermoström §. 616), wenn nicht dabei Spannungen und Pressungen in der Met selbst secundär auftreten.

Auch wenn man auf der Mitte eines homogenen Metallst kurzes Metallrohr durch zwei Korke befestigt[1]) und durch dassel Dampfstrom leitet, oder auch den Metallstab ebendaselbst du Lampe erhitzt, sodann aber den Abfall der Wärme zu beiden S erhitzten Stelle verschieden macht, indem man den Stab auf d Seite dicht an jener Stelle durch ein Wasserbad abkühlt, auf der aber frei in der Luft lässt, oder auch plötzlich zur einen Seit wärmten Stelle durch einen nassen Pinsel abkühlt, erhält man bindung seiner beiden Enden mit dem Galvanometer keinen Stro so wenig erhält man einen Strom in einem vollkommen homogen wenn man denselben durch allmähliches Fortrücken einer unter Lampe nach einander an verschiedenen Stellen erhitzt, vorausges er dabei nicht seine Härte ändert. Aehnliches hat Wild[2]) bei Flü säulen beobachtet.

Aus demselben Grunde dürfte auch bei Berührung eines he kalten Drathes nur in Folge des schnellen Temperaturabfalls an tactstelle kein rein thermoelektrischer Strom entstehen, da auch eine ungleiche Vertheilung der Wärme zu beiden Seiten der Be stelle stattfindet. Dass in diesem Fall auch der blosse Uebergang d vom heisseren zum kälteren Metall die Entstehung des Stromes dingt, wird einmal durch die verschiedene Richtung des Stromes schiedenen Metallen, dann auch durch die Abwesenheit jedes Stro Zusammenbringen von heissem und kaltem Quecksilber nachgew

Vielmehr dürften Oberflächenschichten der Dräthe, welche b beiden Seiten ungleich heiss sind, gegen die Dräthe elektromoto

---

[1]) Mousson, Archives de l'El. T. IV, p. 5. — [2]) Wild, Pogg. Ann S. 358. 1858*.

ken, wie auch Franz und Gaugain den Einfluss der Oberflächenschichten der Metalle auf ihre thermoelektrische Stellung nachgewiesen haben [1]).

Auch die verschiedene relative Leitungsfähigkeit der sich berührenden Metalle ist ohne wesentlichen Einfluss, da z. B. die in ihrer Leitungsfähigkeit sehr weit von einander stehenden Metalle Zink und Silber eine sehr viel schwächere thermoelektromotorische Kraft besitzen, als die fast gleich guten Leiter Eisen und Stahl. (Vergl. §. 590.)

Dasselbe Beispiel kann dazu dienen, um die Annahmen zu widerlegen, dass die Verschiedenheit der Wärmestrahlung zwischen den sich berührenden Metallen oder der specifischen Wärmen derselben die Ursache der thermoelektrischen Ströme sei [2]). Erstere Annahme hatte namentlich Wrede [3]) benutzt, um die Umkehrung des Stromes zwischen Eisen und Kupfer bei höheren Temperaturen zu erklären, da bei niederen Temperaturen Eisen, bei höheren Kupfer ein bedeutenderes Strahlungsvermögen besitzt (sich schneller abkühlt), als das andere Metall. — Dass auch die verschiedene Strahlung nach aussen keine Thermoströme verursacht [4]), ist daraus ersichtlich, dass, wenn man einen ganz homogenen Drath zur Hälfte mit Tuschfarbe schwärzt oder mit einem schlechten Leiter umgiebt und an der Stelle erhitzt, wo der unbedeckte Theil mit dem bedeckten zusammenstösst, durchaus keine Abweichung der Nadel des mit den Enden des Drathes verbundenen Galvanometers erfolgt. Freilich erhält man, wenn man z. B. einen Neusilberdrath zur Hälfte verkupfert, beim Erhitzen der Berührungsstelle der verkupferten und nicht verkupferten Hälfte einen Strom; indess entsteht dieser Strom zwischen den heterogenen Metallen Kupfer und Neusilber.

Wir werden auch nicht annehmen können, dass die Thermoströme nur dadurch entständen, dass die Erwärmung die Stellung der Metalle in der Spannungsreihe ändert und so an der heissen und kalten Contactstelle der Metalle verschiedene Spannungsdifferenzen auftreten. Denn wäre ersteres der Fall, so würden auch die erhitzten Metalle in der Spannungsreihe gegen die kalten Metalle elektromotorisch wirksam sein und es würde z. B. beim Erhitzen der einen Löthstelle eines in sich geschlossenen Thermoelementes von Kupfer und Eisen eine Reihe von Metallen, heisses Eisen, heisses Kupfer, kaltes Kupfer, kaltes Eisen, heisses Eisen auf einander folgen, die alle der Spannungsreihe angehören und keinen Strom in ihrem Kreise liefern können. Es muss demnach die Wärmezufuhr zu der einen Löthstelle noch in anderer Weise elektromotorisch wirken.

Jedenfalls geht aus allen bisherigen Versuchen hervor, dass die Verschiedenheit der Structurverhältnisse der sich berührenden Metalle eine sehr wesentliche Bedingung zur Erzeugung der Thermoströme ist. Jede Veränderung derselben entspricht auch einer Aenderung der Stellung in

[1]) Vergl. auch Wild l. c. — [2]) Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. T. XLI, p. 365. 1829*. — [3]) Wrede, Pogg. Ann. Bd. LV, S. 175. 1842*. — [4]) Mousson, l. c.; Magnus, l. c.

der thermoelektromotorischen Reihe. — In welcher Weise aber die Structur auf die letztere einwirkt, ist noch nicht ermittelt, da wir Umkehrungen der Stromesrichtung bei Erhöhung der Temperatur u. s. f. wahrnehmen, ohne dafür bis jetzt sichere Gründe angeben zu können. Die §. 631 u. flgde. erwähnte Wirksamkeit der Gasschichten dürfte hierzu nicht völlig genügen. — Nur das Eine steht fest, dass stets zur Erzeugung von Thermoströmen zwei irgendwie in ihrer Masse verschiedene Körper erforderlich sind, deren Berührungsstelle erhitzt oder erkältet wird, oder doch ein nach verschiedenen Richtungen verschieden dichter Körper (ein Krystall), dessen Temperatur an einer Stelle geändert wird. Nur in diesem Falle kann ein Theil der der Berührungsstelle der heterogenen Stoffe oder einem Punkt des Krystalles mitgetheilten Wärme zur Erzeugung eines galvanischen Stromes verbraucht werden. Wird die Structur dieser Körper in irgend einer Weise, sei es durch mechanische Kräfte, sei es auch nur durch die Erwärmung selbst geändert, so ändert sich auch zugleich ihr thermoelektrisches Verhalten [1]).

Jede vollständige Erklärung der Ursache der Thermoströme muss übrigens auch eine Erklärung des umgekehrten Phänomens, der Erwärmung und Erkältung der Contactstellen heterogener Körper durch einen hindurchgeleiteten Strom (s. w. u.) in sich schliessen. Wir kommen hierauf in dem Capitel „Arbeitsleistungen des Stromes" und in dem Schlusscapitel zurück.

---

[1]) Vergl. auch Tyndall, Phil. Mag. [4] T. III, p. 90. 1852*.



Zweites Capitel.

Wärmewirkungen des galvanischen Stromes.

I. Erwärmung der homogenen Theile des Schliessungskreises.

Der galvanische Strom erwärmt die Körper, welche er durchfliesst, **665** und zwar sowohl die festen wie die flüssigen Körper. Am besten ist diese Erscheinung an den Leitern zu beobachten, welche durch den Strom nicht zersetzt werden, also an den festen metallischen Körpern und am Quecksilber. Verbindet man z. B. einen Platindrath von etwa 0,2 Millimeter Dicke und 200 Millimeter Länge mit den Polen einer aus 6 Grove'schen Elementen bestehenden Säule, so geräth er in das lebhafteste Glühen, welches sich bei Anwendung noch stärkerer Ströme selbst bis zur Schmelzung steigert.

Indess auch für sehr schwache Ströme lässt sich die erwärmende Eigenschaft nachweisen, wenn man sie z. B. durch die Metallspirale eines Breguet'schen Metallthermometers leitet, oder auch den vom Strom durchflossenen Drath mit einem Thermoelement von Wismuth und Antimon berührt, welches mit einem empfindlichen Galvanometer verbunden ist.

Legt man an verschiedene Stellen eines vom Strom durchflossenen Drathes das Thermoelement in ganz gleicher Weise an, so ergiebt sich, dass der Drath mit Ausnahme der Enden, wo er an anderen Leitern befestigt ist, in seiner ganzen Länge gleichmässig durch den galvanischen Strom erwärmt wird.

666 Schaltet man in den Kreis des Stromes zugleich hinter einander ve- [illegible] Dräthe desselben Metalls, so werden die dünneren trotz [illegible] kühlung, bei ihrer gegen ihre Masse verhältnissmässig [illegible] iche, doch stärker erhitzt und gerathen leichter ins Glühen [illegible] n gleich dicke Dräthe verschiedener Metalle, z. B. Platin und Go [illegible] Gold und Silber, Platin und Eisen, Zink und Silber zugleich hint [illegible] ander in den Stromkreis und steigert allmählich die Intensität [illegible] nes, so erglüht der zuerst genannte Drath, oder verbrennt zuerst, wenn [illegible] Versuch im lufterfüllten Raum angestellt wird und der Drath aus einem leicht oxydirbaren Metall (z. B. Eisen, Zink) besteht. Diese Glüh- und Schmelzversuche sind in sehr grossem Maassstabe von Children[1]) mit einem Wollaston'schen Trogapparat von 21 Zellen ausgeführt, in denen die Zinkp [illegible] □Fuss Oberfläche, die Kupferplatten die doppelte Obe [illegible] Durch diese Säule wurde z. B. ein $8\frac{1}{2}$ Fuss langer und [illegible] ker Platindrath bis zum Rothglühen erhitzt.

Nach Davy[2]) we [illegible] und dicke Dräthe verschiedenen Metalls in folgender Reihenfolge [illegible] denselben Strom stärker erhitzt: Silber, Kupfer, Blei, Gold. [illegible] tin, Palladium, Eisen.

Hiernach werden [illegible] enigen Dräthe stärker erwärmt, welche dem galvani [illegible] össeren Widerstand darbieten.

667 Die genaueren Gesetze de [illegible] keit dieser Erwärmung von der Intensität der angewandten [illegible] der Natur der Dräthe sind zuerst richtig von Joule erkannt [illegible]

Joule[4]) wand einen Drath spiralförmig um eine Glasröhre, führte das eine Ende desselben durch die Glasröhre hindurch und senkte die ganze Vorrichtung in ein Gefäss voll Wasser, in welches ein Quecksilberthermometer tauchte. Die Enden des Drathes wurden sodann in den Kreis des Stromes einer Säule eingefügt, welcher zugleich ein Galvanometer enthielt. Wegen der geringen Leitungsfähigkeit des den Drath umgebenden Wassers konnte man annehmen, dass der Strom allein durch den Drath floss, und bei Beobachtung des Ansteigens des Quecksilbers im Thermometer die in demselben in einer gegebenen Zeit entwickelte und dem Wasser mitgetheilte Wärmemenge bestimmen. Bei späteren Versuchen war hierbei, um die äussere Abkühlung zu vermindern, das Gefäss mit einem concentrischen Gefäss von Weissblech umgeben.

Joule untersuchte so Dräthe von Kupfer und Eisen von verschiedener Dicke. Ebenso bestimmte er die Erwärmung eines in einer gebo-

---

1) Children, Phil. Trans. 1815. Vol. II, p. 363*; Gilb. Ann. Bd. LII, S. 353*. — 2) Davy, Phil. Trans. 1821. Vol. I, p. 7*; Gilb. Ann. Bd. LXXI, S. 259*. — 3) Frühere, nicht richtige Annahmen in Betreff dieser Gesetze: Ohm, Kastner's Arch. Bd. XVI, S. 1. 1829*; Fechner, Lehrb. 1829. S. 317*; de la Rive, Ann. de Chim. et de Phys. T. XLII, p. 193. 1836*; Peltier, Ann. de Chim. et de Phys. T. LXIII, p. 249*; Vorsselmann de Heer, Pogg. Ann. Bd. XLVI, S. 519. 1830* u. A. — 4) Joule, Phil. Mag. T. XIX, p. 260. 1841*.

genen Glasröhre befindlichen Quecksilberfadens unter Anwendung von Strömen von verschiedener Intensität. Er fand dabei folgendes Gesetz:

Die in den Leitungsdräthen in gleichen Zeiten durch galvanische Ströme entwickelten Wärmemengen sind dem Quadrat der Intensität der Ströme und dem Leitungswiderstand der Dräthe direct proportional.

Bezeichnet

i die Intensität des galvanischen Stromes,
R den Leitungswiderstand eines Drathes,
l seine Länge,
d seinen Querschnitt,
r seinen specifischen Widerstand,
W die durch den Strom im Drath in der Zeiteinheit entwickelte Wärmemenge, so ist

$$W = const.\ i^2 R = const.\ i^2 \frac{lr}{d}.$$

Die durch Ströme von gleicher Intensität in Dräthen entwickelte Wärme ist also ihrer Länge und ihrem specifischen Widerstand direct, ihrem Querschnitt umgekehrt proportional.

Joule hatte bei seinen Versuchen die Abkühlung seines Apparates durch die umgebende Luft nicht völlig vermieden. Es ist daher werthvoll, dass sein Gesetz durch die späteren genaueren Versuche von E. Becquerel, Lenz und Botto bestätigt worden ist. 668

E. Becquerel[1]) wand seine Dräthe spiralförmig um eine aus einem Glasstab gebogene Spirale, welche in einem aus sehr dünnem Kupferblech geformten Würfel von $2^1/_2$ Centimeter Kante befestigt war. Der Würfel stand auf sehr dünnen Stützen und war mit Wasser gefüllt, dessen Temperatur durch ein Thermometer gemessen wurde. Durch zwei, in dünne Glasröhren eingelegte Dräthe communicirten die Enden des Drathes im Würfel mit den Leitungsdräthen einer galvanischen Säule, deren Strom zugleich durch ein Voltameter geleitet wurde.

Die im Drath entwickelte Wärme theilte sich dem Wasser im Würfel mit, und derselbe nahm sehr bald eine constante höhere Temperatur an, bei der er durch Abgabe nach aussen ebenso viel Wärme verlor, wie ihm durch die galvanische Erwärmung des Drathes mitgetheilt wurde. Der Verlust durch die Abgabe nach aussen konnte berechnet werden, indem man die Zeit beobachtete, in welcher der Würfel nach dem Oeffnen des Stromes sich um eine bestimmte Anzahl Grade abkühlte.

Bei Anwendung zweier Platinspiralen von 0,85 und 0,44 Meter Länge und 0,1 und 0,23 Millimeter Dicke, sowie einer Spirale von Kupferdrath von 0,936 Meter Länge und 0,45 Millimeter Dicke fand sich das

[1]) E. Becquerel, Archives T. III, p. 181. 1843; Ann. de Chim. et de Phys. [3] T. IX, p. 21. 1843*.

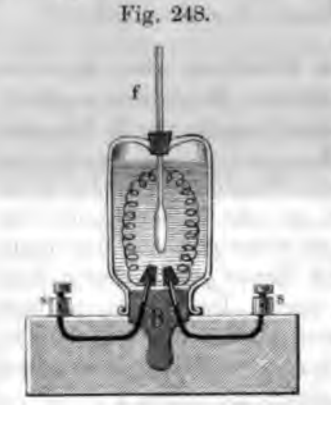
Joule'sche Gesetz vollkommen bestätigt, indem z. B. die während der Zeit der Entwickelung von 1 Cubikcentimeter Knallgas im Voltameter in den Dräthen entwickelten Wärmemengen sich ergaben:

	Durch den Versuch.	Durch die Rechnung.
Dünner Platindrath . . .	3,143	3,143
Dicker Platindrath . . .	0,1864	0,177
Kupferdrath	0,0340	0,0387

Aus diesen Versuchen lässt sich berechnen, dass durch einen Strom, der in einer gegebenen Zeit einen Kubikcentimeter Knallgas entwickelt, in derselben Zeit in einem Platindrath von 1 Meter Länge und 1 Millimeter Durchmesser eine Wärmemenge erzeugt wird, welche 0,019692 Gramm Wasser um 1° C. erwärmt.

669 Lenz[1]) bediente sich eines besonderen Wärmemessers. Ein Pulverglas (Fig. 248) war in umgekehrter Lage mittelst seines eingeschliffenen Glasstöpsels *B* auf einem Brett befestigt. Der Stöpsel war doppelt durchbohrt. In die Durchbohrungen waren zwei dicke Platindräthe eingesetzt, an die innerhalb des Glases die Enden des auf seine Erwärmung zu untersuchenden, spiralförmig aufgewundenen Drathes vermittelst angeschraubter kegelförmiger Platinaufsätze angeklemmt waren. Ausserhalb waren die Platindräthe mit den Klemmschrauben *s* verbunden, zu welchen die Leitungsdräthe einer galvanischen Säule führten, deren Strom durch ein genau graduirtes Galvanometer gemessen wurde. Ein zugleich in den Stromkreis eingeschalteter Rheostat diente dazu, die Intensität während der Dauer des Versuches auf einer constanten Grösse zu erhalten. Das Pulverglas war mit Alkohol gefüllt. Der Widerstand desselben ist so bedeutend, dass man mit Sicherheit annehmen kann, dass der Strom sich nur durch den Drath im Apparate fortpflanzt und so auch nur diesen erwärmt. Die in den Stöpsel des Glases eingekitteten Platindräthe waren so dick, dass ihre Erwärmung durch den Strom vernachlässigt werden konnte. Bei beständigem Bewegen des Apparates während des Hindurchleitens des Stromes theilte sich die im Drath erzeugte Wärme dem umgebenden Alkohol und dem in demselben befindlichen Thermometer *f* mit.

Fig. 248.



---

[1]) Lenz, Pogg. Ann. Bd. LXI, S. 18. 1844*.

Vor dem Versuch wurde der Apparat einige Grade unter die Tempe-
;ur der umgebenden Luft abgekühlt, und der Strom so lange hindurch
leitet, bis er sich ebenso viel über die Temperatur der Luft erwärmt
tte. Hierdurch compensirt sich die in der ersten Hälfte der Dauer
s Versuches von aussen dem Apparat mitgetheilte Wärme mit der in
r zweiten Hälfte ausgestrahlten Wärme. Die Zeiten t, welche erforder-
h sind, um den Apparat bei verschieden starken Strömen und verschie-
nen Dräthen um gleichviel, z. B. je um 1^0 R., zu erwärmen, sind den
gleichen Zeiten entwickelten Wärmemengen W umgekehrt proportional.
also nach dem Joule'schen Gesetz die Wärmemenge W dem Leitungs-
derstand R des Drathes und dem Quadrat der Intensität i des Stromes
portional, so müssen die Zeiten t bei verschiedenen Verhältnissen der
rsuche der Gleichung entsprechen:

$$t = \frac{1}{i^2 R} \, Const., \text{ oder } t i^2 R = Const.$$

Diese Beziehung wird durch die in folgender Tabelle zusammenge-
llten Resultate der Versuche von Lenz bestätigt:

	i	R	t	$t i^2 R$. const.
Neusilber I. . . .	10,10	35,15	1,350	484,0
„ . . .	15,35	35,20	0,571	460,5
„ . . .	15,35	36,67	0,529	445,2
„ . . .	20,85	35,39	0,300	461,6
Neusilber II. . . .	15,35	22,09	0,917	464,9
„ . . .	20,85	22,05	0,480	461,1
„ . . .	20,85	22,62	0,457	451,4
„ . . .	26,71	22,18	0,288	455,7
Neusilber III. . .	26,71	16,76	0,384	459,2
Platin	20,85	18,97	0,556	458,7
„	26,71	19,24	0,324	444,7
Eisen	33,08	9,37	0,437	448,0
Kupfer	26,71	5,22	1,299	484,2
„	33,08	5,22	0,836	477,4
„	40,12	5,23	0,576	484,8
„	40,12	5,38	0,542	469,2

Als Einheit der Stromintensität ist ein Strom angenommen, welcher
einer Stunde 41,16 Cubikcentimeter Knallgas bei 0^0R. und 760 Milli-
ter Barometerstand entwickelt; als Einheit des Leitungswiderstandes
t der eines Kupferdrathes von 6,358 Fuss Länge und 0,0336 engl. Zoll
rchmesser bei 15^0 R.

Annähernd folgt hieraus nach Lenz, dass ein Strom von der so eben definirten Einheit der Intensität in dem Kupferdrath vom Widerstand Eins in 5,75 (soll heissen 57,5) Secunden eine Wärmemenge entwickelt, die 1 Gramm Wasser um 1° R. erwärmt.

670 Botto[1]) befestigte die beiden Enden eines 60 Centimeter langen und 0,3 Millimeter dicken Platindrathes *p* (Fig. 249), an zwei durch einen Kork gesteckten dicken Messingstäben *a* und *b*; ein dritter gleichfalls durch den Kork gesteckter längerer Messingstab *c* hielt die Mitte des Drathes, so dass seine beiden Hälften parallel neben einander gespannt waren. Die ganze Vorrichtung war in eine in einem Eiscalorimeter befindliche Glasröhre eingesetzt. Die Pole einer Säule von etwa 12 Grove'schen Elementen wurden entweder mit *a* und *b*, dass der Strom durch die ganze Länge des Drathes, oder mit *a* und *c* oder *b* und *c*, dass der Strom nur durch die Hälfte desselben, oder mit *a* und *b* einerseits und mit *c* andererseits verbunden, dass der Strom durch die beiden Hälften des Drathes in gleicher Richtung neben einander strömte. Die Widerstände verhielten sich hierbei wie 4 : 2 : 1. Ein Voltameter gestattete die Intensität des Stromes zu messen. — Die in gleichen Zeiten geschmolzene Eismenge entsprach dem Quadrat der im Voltameter entwickelten Gasmenge und dem jedesmaligen Widerstande des Platindrathes.

Fig. 249.



671 Ein sehr bequemes Instrument zur Prüfung des Joule'schen Gesetzes ist von Poggendorff[2]) angegeben. Ein Fläschchen von 52 Millimeter Höhe und 33 Millimeter Weite wird am Boden durchbohrt. In die Durchbohrung werden zwei 2 Millimeter dicke Silberdräthe eingesetzt, die an ihren oberen Enden von Löchelchen durchbohrt sind, in welche der zu untersuchende Drath vermittelst Schraubenmuttern eingeklemmt wird. Auf den Hals der Flasche ist ein Kork gesetzt, der eine 1 Millimeter weite, horizontal umgebogene Glasröhre trägt. Der ganze Apparat wird mit Alkohol gefüllt. Leitet man einen galvanischen Strom durch die Silberdräthe zum Drath in der Flasche, so ist das Ansteigen des Alkohols im Rohr während einer bestimmten Zeit der im Drath entwickelten Wärmemenge proportional.

672 Die Wärmeentwickelung in einem Drathe ist bei gleicher Stromintensität von der elektromotorischen Kraft der den Strom erregenden

[1]) Botto, Archives de l'El. T. V, 1845. — [2]) Poggendorff, Pogg. Ann. Bd. LXXIII, S. 366. 1848*.

Kette völlig unabhängig. Fügt man in den Schliessungskreis eines Grove'schen oder eines Daniell'schen Elementes einen dünnen Drath ein, der in einem Luft- oder Weingeistthermometer ausgespannt ist, macht durch Einfügung von Widerständen die Intensität beider Stromeskreise gleich, so wird auch in dem Drath im Thermometer in gleichen Zeiten eine gleiche Wärmemenge entwickelt [1]).

673 Eine genauere Betrachtung der Lenz'schen Resultate ergiebt, dass bei stärkeren Stromintensitäten das Product $t i^2 R$ meist ein wenig kleiner wird, also die in der Zeiteinheit erzeugte Wärme gegen die aus der Joule'schen Formel berechneten Werthe ein wenig zu gross ausfällt. — Diese Unregelmässigkeit rührt nur davon her, dass die Dräthe bei stärkerer Erwärmung dem galvanischen Strom einen grösseren Widerstand darbieten und deshalb bei derselben Intensität des sie durchfliessenden Stromes stärker erhitzt werden als vorher. Dies ist von Romney Robinson [2]) durch ausgedehnte Versuchsreihen bestätigt. Robinson füllte den Lenz'schen Apparat mit Wasser, liess jedoch die Dräthe nicht unmittelbar mit demselben in Berührung kommen, sondern trennte sie vom Wasser durch eine über sie hinübergestülpte, mit Luft gefüllte Glocke. Die Wärmeabgabe der Dräthe wird hierdurch geringer, sie nehmen eine höhere Temperatur an, ja werden sogar weissglühend, und die von Lenz beobachteten Abweichungen vom Joule'schen Gesetz treten noch stärker hervor. Wurde die über die Dräthe gestülpte Glocke statt mit Luft, mit Wasser gefüllt, und wurden Ströme von derselben Intensität angewandt wie vorher, so waren die Abweichungen geringer, da sich die Dräthe weniger erwärmten und sich ihre Leitungswiderstände weniger änderten.

Während die in den Dräthen erzeugte Wärmemenge dem Joule'schen Gesetze folgt, muss die Temperaturerhöhung derselben nicht nur dem Werthe $i^2 R$ direct, sondern auch noch ihrer specifischen Wärme umgekehrt proportional sein, und ausserdem von der Wärmeabgabe der Dräthe nach aussen abhängen.

674 Man hat versucht, die Erwärmung eines Drathes durch einen galvanischen Strom zur Messung seiner Intensität zu verwenden. Diese Methode bietet vor den übrigen Messmethoden den Vortheil dar, dass man durch sie auch die mittlere Intensität von Strömen, welche in schneller Aufeinanderfolge ihre Richtung ändern, bestimmen kann. Zuerst hat A. de la Rive [3]) die zu messenden Ströme durch die Spirale eines Breguet'schen Metallthermometers geleitet und die Aenderung des Standes des mit derselben verbundenen Zeigers beobachtet. Indess stellen sich hier den Messungen grosse Schwierigkeiten entgegen, da man nicht an-

---

[1]) Poggendorff, Pogg. Ann. Bd. LXXIII, S. 337. 1848* und noch einmal Raoult, Compt. rend. T. LXXIII, p. 949. 1871*. — [2]) Robinson, Trans. Irish. Acad. Vol. XXII pt. I, p. 3. — [3]) A. de la Rive, Traité T. II, p. 181*; Recherches sur l'électricité voltaique, IIème Part. p. 140. 1834*; Pogg. Ann. Bd. XL, S. 355*.

nehmen darf, dass die Spirale in allen Theilen gleich stark erwärmt wird. Der Strom theilt sich nämlich nach dem Verhältniss der Leitungsfähigkeiten zwischen den verschiedenen Metallen, aus denen die Spirale besteht, und erwärmt dieselben verschieden stark. Wenn sich nun auch bei ihrer unmittelbaren Berührung die so entstehenden Temperaturdifferenzen zum Theil ausgleichen, so geschieht dies doch nie vollständig, da der Strom stets von Neuem in den verschiedenen Metallen ungleiche Wärmemengen erzeugt.

Viel praktischer würde zu diesem Zweck das von Riess [1]) angegebene Luftthermometer zu verwenden sein, wenn man an die den Drath in der Glaskugel haltenden Fassungen beiderseits Drathklemmen befestigt, welche die Leitungsdräthe des Stromes aufnehmen. Ebenso liesse sich der von Poggendorff (§. 671) angegebene Apparat hierzu verwenden [2]).

675 Auf anderem Wege hat Hankel [3]) diesen Zweck zu erreichen versucht:

Er befestigt in der Axe eines in eine Papphülle eingeschlossenen Glasrohres einen Drath $a\,b$ (Figur 250) mit seinem unteren Ende in einer Klemme, welche durch eine Schraube gehoben und gesenkt werden kann, mit seinem oberen an dem einen Ende eines um die Axe d leicht beweglichen Wagebalkens. Der Wagebalken trägt an seinem Ende c ein Gegengewicht g und einen Spiegel s, in welchem man durch ein Fernrohr mit Fadenkreuz das Spiegelbild einer vertical aufgestellten Scala beobachtet. Leitet man mittelst der Klemme a und der oben am Drath befestigten Klemme b einen Strom durch den Drath, so ändert sich durch seine Ausdehnung die Neigung des Spiegels, und man erblickt in demselben durch das Fernrohr andere Scalentheile als vorher. Die so beobachtete Verschiebung des Spiegelbildes der Scala lässt unmittelbar die Ausdehnung des Drathes und die Intensität des Stromes berechnen. —

Fig. 250.



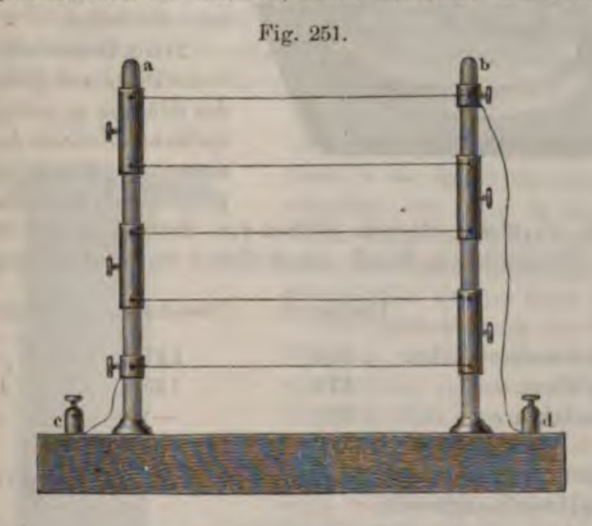
1) Riess, Reibungselektricität §. 410*; vgl. auch Poggendorff, Pogg. Ann. Bd. LII, S. 324. 1841*. — 2) Ein anderer Apparat, das Thermorheometer, ist von Jamin beschrieben. Compt. rend. T. LXVII, S. 35. 1868*; vgl. auch G. Burckhardt, Carl Rept. Bd. VI, S. 283. 1870*. — 3) Hankel, Pogg. Ann. Bd. LXXV, S. 206. 1848*.

Besser als diese Apparate, bei denen die Wärmeverluste stets hr schwer zu berechnen sind, eignet sich zu der Messung der Innsität alternirender Ströme bei gehöriger Vorsicht das Elektrodynaometer oder die elektrodynamische Waage (vergl. Thl. II, §. 39 und lgende).

676 Steigert man die Intensität der galvanischen Ströme, so gerathen e von ihnen durchflossenen Dräthe ins Glühen.

Um dieses Glühen von verschiedenen Dräthen durch denselben Strom ı zeigen, kann man sie zwischen Messingklemmen, die auf zwei verticalen, ıf einem Brett befestigten Glasstäben *a* und *b*, Fig. 251, aufgekittet sind, inter einander aufspannen und durch die Klemmschrauben *c* und *d* den trom einer Säule von einigen Bunsen'schen Elementen unter Einchaltung eines Rheostats hindurchleiten. Steigert man allmählich die tromstärke durch Einschaltung einer Drathlänge am Rheostat, so sieht ıan zuerst die dünneren und schlechter leitenden Dräthe, Platin und isen erglühen, dann die dickeren, besser leitenden. Die Dräthe glühen

Fig. 251.



ıuptsächlich in der Mitte, da die Klemmen die an ihren Enden erzeugte 'ärme zum grössten Theil ableiten. Bei sehr kurzen Dräthen kann sich iese Ableitung bis auf ihre Mitte erstrecken, so dass man dann zur rzeugung des Glühens sehr starke Ströme anwenden muss.

677 Die Gesetze des Glühens sind sehr schwierig auf einfache Prinpien zurückzuführen, da sich mit der dabei erfolgenden bedeutenden emperaturerhöhung sowohl der specifische Widerstand und die specifische 'ärme, als auch die Wärmeabgabe der Dräthe nach aussen an die Luft nd durch Strahlung in noch unbekannten Verhältnissen ändert. —

Einige Versuche hierüber sind von J. Müller[1]) angestellt worden, indem er die Dräthe zwischen den Metallklemmen *bb* des Apparates, Fig. 252, ausspannte, während die Klemmen *a a*, welche sich auf denselben verticalen Metallstäben verschoben, mit den Polen der Säule verbunden waren. Der Apparat wurde zugleich mit einer Tangentenbussole in den Kreis eines Stromes eingeschaltet. Der Grad des Glühens der Dräthe wurde mit blossem Auge geschätzt. — Müller fand folgende Resultate:

Fig. 252.



1) Um verschieden lange und gleich dicke Dräthe desselben Metalls auf gleiche Stufe des Glühens zu bringen, sind Ströme von gleicher Intensität erforderlich.

2) Um Dräthe von verschiedener Dicke auf gleichen Grad des Glühens zu bringen, muss die Stromintensität dem Durchmesser der Dräthe annähernd proportional wachsen.

3) Die zu gleich starkem Glühen von Dräthen von 1 Millimeter Dicke von verschiedenem Metall erforderlichen Stromintensitäten sind:

	Platindrath.	Eisendrath.	Kupferdrath.
Für schwaches Glühen . .	165	121	—
Rothglühen.	172	135	433
Weissglühen	220	—	—

677 a. Genauere quantitative Untersuchungen über dieselben Erscheinungen hat Zöllner[2]) angestellt.

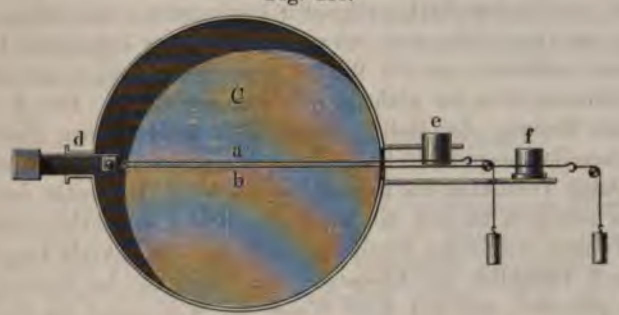
Je zwei verschieden dicke Platindräthe *a* und *b* (Fig. 253) wurden in einer innen weiss angestrichenen Holzkapsel *C* nahe bei einander in horizontaler Richtung ausgespannt. Sie waren auf der einen Seite in einer Metallklemme *d* befestigt, auf der anderen durch zwei von einander isolirte Quecksilbernäpfchen *e* und *f* geleitet und ausserhalb durch Metallfedern oder Gewichte gespannt erhalten. Die horizontale Lage der Dräthe ist wesentlich, da bei verticaler Lage derselben ihre oberen Theile beim Glühen durch den galvanischen Strom in Folge des von den tiefer

[1]) J. Müller in Freiburg, Fortschritte der Physik. S. 384. 1849*. — [2]) Zöllner, Baseler Verhandlungen [3] Bd. II, S. 311. 1859*.

genden Stellen aufsteigenden warmen Luftstromes sich stärker erhitzen d lebhafter erglühen.

Der Strom einer Bunsen'schen Säule wurde zuerst durch einen aus gen Kupferdräthen gebildeten Rheostaten, von denen man durch Ver-

Fig. 253.



ieben der Klemmungen beliebige Längen in den Stromkreis bringen nte, sodann für die feinere Einstellung durch einen Rheostaten mit tindrath nach der von Neumann angegebenen Einrichtung, und end- zur Klemme *d* geleitet. Er durchströmte von hier aus abwechselnd den Platindrath *a* oder *b*, je nachdem das Ende der ferneren Drathleitung in den Quecksilbernapf *e* oder *f* eingelegt war. Von da aus ging der Strom weiter durch die Drathwindungen eines Spiegelgalvanometers und zum zweiten Pol der Säule zurück.

Fig. 254.



Die Holzkapsel mit den Platindräthen war auf das hintere Ende des von Zöllner construirten Photometers (Fig. 254) aufgesetzt. Das Licht der glühenden Dräthe *a* fiel auf eine matte Glasplatte *b*, wobei eine Blendung von 15 Millimeter Oeffnung die Strahlen zurückhielt, welche von den durch ihre Befestigung abgekühlten Enden der Dräthe kamen, und sodann durch das aus einer Sammellinse, einem Nicol'schen Prisma *n* und einem rothen oder grünen Glase bestehende Ocular des Photometers zum Auge. — Durch eine seitliche Oeffnung *c* des Photometers fiel das Licht einer constant brennenden Gasflamme auf eine matte Glasplatte *d* und dann

auf einen, das halbe Gesichtsfeld des Photometers erfüllenden schwarzen Spiegel s. Es wurde sodann durch die Linse l und das Nicol n des Oculars zum Auge reflectirt. Durch Drehen des Oculars konnte man das Licht der Gasflamme so schwächen, dass seine Intensität dem von b kommenden Lichte des glühenden Platindrathes gleich war. Muss man hier bei zwei verschieden stark glühenden Platindräthen das Ocular von der Stellung aus, wo es das vom schwarzen Spiegel s kommende Licht der Gasflamme auslöscht, um die Winkel α und β drehen, so verhalten sich die Lichtintensitäten der glühenden Dräthe wie $sin^2\,\alpha : sin^2\,\beta$.

Nach Messung der Helligkeit des Glühens des einen Platindrathes wurde derselbe ausgeschaltet und dafür der andere in die Leitung eingefügt. Durch Verstellen des Rheostaten wurde die Intensität des Stromes so lange geändert, bis sich die gleiche Helligkeit wie vorher ergab. Nach jedem Versuch wurde der Platindrath aus dem Stromkreis ausgeschaltet, und durch Verstellen des Rheostaten die Intensität des Stromes auf die frühere gebracht, und auf diese Weise der Widerstand des Drathes bestimmt.

Berechnet man die Wärmeentwickelung in den Dräthen aus der Formel von Joule, so zeigt sich, dass die Helligkeit der Dräthe mit wachsender Intensität der durch sie geleiteten Ströme sehr viel schneller steigt, als die Wärmeentwickelung, und dass die Lichtentwickelung für grüne Strahlen schneller wächst, als für rothe Strahlen.

Bezeichnen D und D_1 die Dicken der jedesmal eingeschalteten Dräthe, I und I_1 die Intensitäten der Ströme, welche zur Erzeugung gleicher Helligkeiten in beiden Dräthen erforderlich waren, so ergab sich bei verschiedenen Versuchsreihen:

D	D_1	$\frac{D}{D_1}$	$\frac{I}{I_1}$
0,1785^{mm}	0,0782^{mm}	2,282	2,612
0,1785	0,1035	1,725	1,945
0,1661	0,1035	1,605	1,653
0,1661	0,1466	1,139	1,179.

Die Intensitäten I und I_1 variirten etwa zwischen den Werthen 145 und 170, wobei die Lichtentwickelung schon im Verhältniss von 301 zu 8830 bei rothem, von 78 zu 4333 bei grünem Lichte stieg.

Damit also verschieden dicke Platindräthe gleiche Gesammtlichtmengen ausstrahlen, müssen die Intensitäten der durch sie hindurchgeleiteten Ströme ihren Durchmessern annähernd proportional sein.

Dieses Gesetz, welches wohl nur annähernd richtig ist, lässt sich unter gewissen Annahmen folgendermaassen ableiten:

Nach dem Joule'schen Gesetz sind die von den Strömen I und I_1 in Dräthen vom Durchmesser D und D_1 in einer gegebenen Zeit erzeugten Wärmemengen:

$$\frac{I^2}{D^2}\ const.\ \text{und}\ \frac{I_1^{\,2}}{D_1^{\,2}}\ const.$$

Wir wollen annehmen, dass beide Dräthe in derselben Zeit an die Umgebung, deren Temperatur gleich Null sei, Wärmemengen abgeben, welche ihren Oberflächen, also D und D_1 und ihren Temperaturen T und T_1 proportional sind. Haben daher die Dräthe eine constante Temperatur angenommen, so muss sein

$$\frac{I^2}{D^2} = T D\,.\,Const.\ \text{und}\ \frac{I_1^{\,2}}{D_1^{\,2}} = T_1 D_1\,.\,Const.$$

Will man ferner annehmen, dass die von der gesammten Oberfläche der Dräthe ausgestrahlte Lichtmenge, also ihre Helligkeit, innerhalb enger Grenzen ihrer Temperatur und ihrer Oberfläche proportional ist, so muss, damit beide Dräthe gleiche Helligkeit zeigen, $T D = T_1 D_1$ sein, d. i.

$$I : I_1 = D : D_1$$

sich verhalten, wie es die Versuche von Zöllner ergeben. — Sollte dieses Gesetz, wie es Müller, freilich nur bei der Schätzung mit blossem Auge gefunden, für die Leuchtkräfte der Dräthe, d. i. für die von der Einheit ihrer Oberfläche ausgestrahlten Lichtmengen gelten, so müsste ihre Wärmeabgabe nach aussen von ihrer Oberfläche unabhängig sein [1]).

Einige interessante Erscheinungen ergeben sich unmittelbar aus den aufgestellten Gesetzen. **678**

Bringt man einen längeren Platindrath durch einen hindurch geleiteten Strom zum schwachen Glühen und kühlt einen Theil desselben durch aufgelegtes Eis, so vermindert sich dadurch der Widerstand des erkälteten Theiles, es wächst die Intensität des Stromes, und der nicht gekühlte Theil des Platindrathes erglüht stärker, als vorher.

Erhitzt man umgekehrt einen Theil des schwach glühenden Drathes durch eine Weingeistlampe, so wächst der Widerstand des erwärmten Theils, die Intensität des Stromes vermindert sich und der Drath hört an den nicht erwärmten Stellen auf zu glühen [2]).

Vom wesentlichsten Einfluss auf die Erscheinung des Glühens ist, wie wir schon oben gesehen, die Abkühlung durch Wärmeabgabe an das umgebende Medium. So glüht durch denselben Strom ein runder Drath viel heftiger, als ein platt gewalzter, da letzterer bei gleichem Querschnitt der abkühlenden Umgebung eine viel grössere Oberfläche darbietet.

Aus demselben Grunde erglüht ein Platindrath, den man in einer Glasröhre zwischen zwei luftdicht aufgekitteten Messingfassungen aus-

---

1) Vgl. Péclet, Nouveaux documents relatifs au chauffage. Paris 1853, p. 146. — Davy, Phil. Trans. 1821. T. II, p. 430*; Gilb. Ann. Bd. LXXI, S. 246*.

gespannt und durch einen hindurchgeleiteten Strom zum schwachen Glühen gebracht hat, viel lebhafter beim Auspumpen der Luft aus der Röhre, da er jetzt nur durch die Strahlung, nicht aber durch directe Abgabe an das umgebende Medium Wärme verliert[1]).

Ebenso vermag ein Strom, der einen in der Luft ausgespannten Drath zum Schmelzen erhitzt, denselben in Aether nur zum Rothglühen, in Oel und Wasser gar nicht zum Glühen zu bringen, da die Flüssigkeiten ihm mehr Wärme entziehen, als die Luft[2]).

Auch in Wasserstoffgas erkaltet ein glühender Körper viel schneller, als in der Luft. Stülpt man daher über einen in der Luft galvanisch glühenden Platindrath schnell eine mit Wasserstoff gefüllte Glocke, so erlischt sein Licht plötzlich[3]).

679 In ähnlicher Weise schaltete Grove[4]) in den Stromkreis einer Säule ein Voltameter und einen Platindrath ein, den er nach einander mit verschiedenen Gasen umgab. Wegen der verschieden starken Abkühlung durch dieselben erreichte der Drath in ihnen verschiedene Grade des Glühens und leistete so dem Strom verschieden starke Widerstände. Deshalb fiel die in einer Minute im Voltameter entwickelte Gasmenge verschieden aus. Sie betrug z. B.

Drath in	Gasmenge	Drath in	Gasmenge
Wasserstoff	7,7 Cub.-Zoll.	Luft von 2 Atmosphären Druck	6,5 Cub.-Zoll
Oelbildendes Gas	7,0	Stickstoff	6,4
Kohlenoxyd	6,6	Luft von 1 Atmosphäre Druck	6,3
Kohlensäure	6,6	Luft, verdünnt	6,4
Sauerstoff	6,5	Chlor	6,1

Bei anderen Versuchen befestigte Grove in zwei gleichen Glasröhren von 1",5 (3,8 Ctm.) Länge und 0",3 (7,6 Mm.) Durchmesser (Fig. 255) zwei ganz gleiche Spiralen von 3",7 (9,4 Ctm.) langen und $^1/_{80}$" (0,3 Mm.) dicken Platindräthen. Die Platindräthe waren mit ihren Enden an dicke Kupferdräthe gelöthet, die durch die die Enden der Röhren schliessenden Korke in letztere gerade hineinragten. Das eine Rohr wurde mit Wasserstoff, das andere nach einander mit verschiedenen Gasen gefüllt und beide in Kästen *A* und *B* gelegt, deren jeder mit 3 Unzen (etwa 100 Grm.) Wasser gefüllt war. Der Strom einer Grove'schen Säule wurde durch beide, hinter einander verbundene Platindräthe geleitet, und

---

[1]) De la Rive, Traité d'Electricité, T. II, p. 186. 1856*. — [2]) Davy, l. c. — [3]) Grove, Phil. Mag. Vol. XXVII, p. 445. 1845*. — [4]) Grove, Phil. Trans. 184[illegible] Vol. I, p. 2*; Pogg. Ann. Bd. LXXI, S. 194*; Phil. Mag. Vol. XXXV, p. 114. 184[illegible]; Pogg. Ann. Bd. LXXIII, S. 366*.

s Ansteigen der Temperatur des Wassers in den Gefässen *A* und *B* ch Verlauf von 5 Minuten durch eingesenkte Thermometer beobachtet.

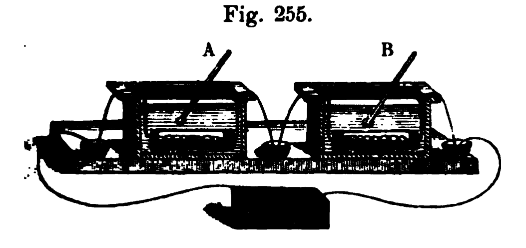


Fig. 255.

Während die Temperatur des Wassers, welches die mit Wasserstoff gefüllte Röhre umgab, von 60° F. bis 69,5° F. stieg, erhob sich die Temperatur des Wassers um die andere Röhre verschieden weit, z. B. als dieselbe mit hlensäure gefüllt war, bis etwa 80° u. s. f. Bezeichnet 1 die bei der lung mit Wasserstoff hierbei an das Wasser abgegebene Wärmemenge, beträgt sie bei

Gas.	Wasserstoff.	Oelbildendem Gase.	Kohlensäure.	Sauerstoff.	Stickstoff.
ärmemenge:	1	1,57	1,90	2,10	2,26

Dabei erglühte der Drath im Sauerstoff lebhaft, während der gleichzig in den Stromkreis eingeschlossene, in Wasserstoff liegende Drath nkel blieb.

Wurden die Dräthe in verschiedene Flüssigkeiten getaucht, so stien die Temperaturen in gleichen Zeiten [1]):

in	Wasser von 15,5° C. auf . . .	68,5 bis 70,5
„	Terpentinöl	88
„	Schwefelkohlenstoff	87,1
„	Olivenöl	85
„	Naphta	78,8
„	Alkohol (specif. Gew. 0,84) . .	77
„	Aether	76,1

Aehnliche Versuche sind von Andrews [2]) angestellt worden.

680 Schon Poggendorff [3]) hat angedeutet, dass dieses verschiedene Verhalten nur daher rührt, dass sich glühende Körper, wie Dulong und Petit beobachteten, in verschiedenen Gasen verschieden schnell abkühlen. Clausius [4]) hat dann eine vollständigere Erklärung der Erscheinung geben.

Annähernd kann man den Leitungswiderstand *r* eines Platindrathes

[1]) Grove, l. c. — [2]) Andrews, Proceed. Irish Academy. 1840. — [3]) Poggendorff, Pogg. Ann. Bd. LXXI, S. 197. 1847. Anm.*. — [4]) Clausius, Pogg. Ann. LXXXVII, S. 501. 1852*.

für Temperaturen t zwischen 125° und 250° durch die aus den Versuchen von Lenz abgeleitete Formel

$$R = R_0 (1 + \alpha t),$$

also die durch einen Strom von der Intensität I in ihm erzeugte Wärme

$$W = A R_0 (1 + \alpha t) I^2 . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad I)$$

setzen, wo A eine Constante ist.

Hätte das Wasser bei den Versuchen von Grove constant die Temperatur 0 gehabt, so wäre nach der Formel von Dulong und Petit die an dasselbe durch den glühenden Drath abgegebene Wärme W^1 gewesen

$$W^1 = [m(1{,}0077^t - 1) + n t^{1{,}233}] K \quad . \quad . \quad . \quad . \quad II)$$

Der Werth m $(1{,}0077^t - 1)$ entspricht der vom Drath ausgestrahlten Wärme. Nimmt man den Coefficienten der Ausstrahlung des von Dulong benutzten, mit Silber bedeckten Quecksilberthermometers gleich dem des Platins, so ist $m = 0{,}357$. n ist die Abgabe der Wärme an das umgebende Gas und variirt für die verschiedenen Gase. — Es ist bei einem Druck von 1 Atmosphäre für

	Kohlensäure.	Luft.	Oelbildendes Gas.	Wasserstoff
$n =$	0,00787	0,00811	0,01088	0,0280
$\frac{n}{m} =$	0,0220	0,0227	0,0305	0,0784.

K ist ein von der Gestalt des Körpers abhängiger Coefficient. Ist die Temperatur des glühenden Drathes constant geworden, so muss $W = W_1$ sein, und wenn $\frac{A R_0 I^2}{K m} = C$:

$$C(1 + \alpha t) - 1{,}0077^t + 1 - \frac{n}{m} t^{1{,}233} = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad III)$$

Je grösser also $\frac{n}{m}$, desto kleiner muss t und auch W sein. In Wasserstoff wird der Drath also lange nicht so heiss werden und weniger Wärme an das umgebende Wasser abgeben, als z. B. in Luft.

Nimmt man beispielsweise für die Temperatur des Drathes in Luft $t = 300°$, $\alpha = 0{,}0023$ nach Lenz, so erhält man aus der Formel III $C = 20{,}54$. Setzt man dies wiederum in die Formel III. ein, und den Werth $\frac{n}{m}$ für Wasserstoff an die Stelle desselben Werthes für die Luft, so erhält man die Temperatur des Drathes $t = 105°$, und die abgegebene Wärmemengen W_{L^1} und W_{H^1} für Luft und Wasserstoff verhalten sich

$$W_{L^1} : W_{H^1} = 1{,}69 : 1{,}24.$$

681 Aendert man die Länge des in dem abkühlenden Gase liegenden Drathes so lange ab, bis sein Widerstand ebenso gross ist, wie vorher in

einem anderen Gase, so giebt er auch an das umgebende Wasser dieselbe Wärmemenge ab, wie vorher. Dies hat Viard[1]) gezeigt, indem er den Strom einer constanten Säule in zwei Zweigen durch einen Rheostaten und durch einen in einem verticalen Kupfercylinder spiralförmig aufgewickelten Platindrath leitete. — Der Kupfercylinder befand sich in einem Wasserbade und konnte mit verschiedenen Gasen gefüllt werden. Die beiden, durch die Zweige der Leitung gehenden Theile des Stromes (oder auch von dem durch den Platindrath gehenden nur ein abgezweigter kleinerer Theil) wurden in entgegengesetzter Richtung durch die zwei Drathwindungen eines Differentialgalvanometers geleitet, und durch Verändern der Länge des Platindraths stets die Nadel desselben auf Null zurückgeführt. Bei Anwendung verschiedener Gase erwärmte sich hierbei das den Kupfercylinder umgebende Wasser gleich stark.

682 Auch in den flüssigen, nicht metallischen Leitern wird durch den galvanischen Strom Wärme erzeugt[2]), und zwar um so mehr, je grösser ihr Widerstand ist.

So wird z. B. eine recht verdünnte Lösung eines Salzes, z. B. mit einigen Tropfen einer Lösung von schwefelsaurem Kali oder salpetersaurem Ammoniak versetztes Wasser, durch den Strom einer 100paarigen Batterie leicht zum Kochen erhitzt[3]). Oder benetzt man nur einen Docht mit Wasser und verbindet durch ihn die Pole einer Säule, so zeigt ein in ihn hineingesenktes Thermometer sogleich eine Wärmeentwickelung an, während ein mit Wasser gefülltes Glasrohr von der Dicke des Dochtes die Temperatur kaum ändert[4]).

Wird eine vom Strom durchflossene Wasserschicht durch ein poröses Diaphragma in zwei Abtheilungen getheilt, so erwärmt sich entsprechend das Diaphragma stärker, als die neben liegenden Wasserschichten.

683 Bei der Untersuchung der Gesetze der galvanischen Wärmeerzeugung in Flüssigkeiten bieten sich häufig Schwierigkeiten dar, da in vielen Fällen an den Elektroden ein Theil der Wärme auf die Ueberführung der in den Elektrolyten enthaltenen Körper aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand verwendet wird. Deshalb ist z. B. gewöhnlich die Temperatur von Wasser oder von verdünnter Schwefelsäure, welche zwischen Platinelektroden zersetzt werden, am niedrigsten an der negativen Elektrode, wo sich das meiste Gas (Wasserstoff) entwickelt, höher an der positiven (Sauerstoff-) Elektrode, und am höchsten in der Mitte zwischen beiden[5]).

In anderen Fällen treten dagegen durch secundäre Oxydationen der bei der Elektrolyse ausgeschiedenen Substanzen, wie z. B. des Wasser-

---

[1]) Viard, Ann. de Chim. et de Phys. [3] T. XLIII, p. 304. 1855*. — [2]) Bunzen, Gilb. Ann. Bd. XXV, S. 149. 1807*. — [3]) Davy, Phil. Trans. 1806. Vol. I, p. 47*; Gilb. Ann. Bd. XXVIII, S. 187*. — [4]) De la Rive, Bibl. univ. T. XL, p. 50, 1829*; Pogg. Ann. Bd. XV, S. 265*; Archives T. II, p. 504. — [5]) Bunzen, l. c.

stoffs durch die Salpetersäure der Grove'schen Säule, ebenfalls secundäre Wärmeentwickelungen auf. Wir werden diese Wärmeerscheinungen in dem Capitel „Arbeitsleistungen des Stromes" betrachten.

Um die Gesetze der Wärmeentwickelung in den Elektrolyten zu bestimmen, muss man deshalb die Temperatur derselben möglichst weit entfernt von den Elektroden untersuchen, oder auf irgend eine Weise die an denselben auftretenden secundären Wärmewirkungen compensiren.

Dies ist von Joule[1]) geschehen. Als derselbe Kupfervitriollösung zwischen Kupferelektroden der Einwirkung eines Stromes aussetzte, löste sich an der positiven Elektrode ebenso viel Kupfer auf, als sich an der negativen abschied, und die dadurch erzeugten entgegengesetzten thermischen Erscheinungen hoben sich gerade auf, da das gelöste und abgeschiedene Kupfer nahezu gleiche Structur hat. Die Erwärmung der Flüssigkeit war von den Erscheinungen an den Elektroden nahezu unabhängig. Nach Bestimmung der Intensität des Stromes, der specifischen Wärme der Lösung und des sie enthaltenden Gefässes, sowie der abkühlenden Wirkung der umgebenden Luft konnte man die in der Zeiteinheit in ihr erzeugte Wärmemenge bestimmen. Durch Messung des Widerstandes der Lösung zwischen den Elektroden ergab sich, dass, falls dieselbe sich wie ein gewöhnlicher Drath verhielte, diese Wärmemenge gleich 5,88 hätte sein müssen. Der directe Versuch ergab die Wärmemenge 5,5.

So ist auch in elektrolysirbaren Körpern die durch den galvanischen Strom erzeugte Wärmemenge ebenso gross wie in den Metallen, d. i. sie ist dem Widerstande der Elektrolyte und dem Quadrate der Stromintensität direct proportional. Ausgeschlossen sind hierbei die durch secundäre Processe verursachten Wärmeerscheinungen.

684 Dieses Resultat ist von E. Becquerel[2]) mit Anwendung grösserer Vorsichtsmaassregeln bestätigt worden. Er füllte einen Platintiegel mit einer Lösung von 4 Grammen Zinkvitriol oder Kupfervitriol in 20 Grammen Wasser und senkte in die Lösungen zwei Zink- oder Kupferplatten, die mit den Polen der Säule verbunden waren. Die Intensität des Stromes dieser letzteren wurde durch ein Voltameter, die Erwärmung der Lösungen durch ein durch den Deckel des Platintiegels hindurch gestecktes Thermometer gemessen.

Bezeichnet I die Stromintensität, ausgedrückt in Cubikcentimetern Gas, welche im Voltameter entwickelt werden, W die in der Lösung erzeugte Wärmemenge, so erhielt E. Becquerel unter Anderem:

---

[1]) Joule, Phil. Mag. Vol. XIX, p. 274. 1841*. — [2]) E. Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. [3] T. IX, p. 54. 1843*.

Zinkvitriollösung.			Kupfervitriollösung.		
I	W	$\frac{W}{I^2}$	I	W	$\frac{W^2}{I}$
2,001	0,864	0,216	1,234	0,653	0,428
3,705	3,027	0,220	4,143	5,190	0,302
5,487	6,118	0,203	7,504	17,961	0,319
			8,583	30,433	0,412

Also auch hier sind die in der Lösung erzeugten Wärmemengen den Quadraten der Stromintensität proportional.

Aus den Versuchen berechnet sich als Mittel, dass ein Strom, welcher in der Zeiteinheit im Voltameter 1 Cubikcentimeter Knallgas entwickelt, in derselben Zeit

in der Kupfervitriollösung 0,2132
„ „ Zinkvitriollösung 0,3654

Wärmeeinheiten entwickelt.

Nach den früheren Versuchen von Becquerel werden in Platindrähten von gleichem Widerstand mit jenen Lösungen durch denselben Strom in derselben Zeit die Wärmemengen 0,0261 und 0,0320 entwickelt, die nicht allzusehr von jenen Wärmemengen in den Lösungen verschieden sind.

685 Die soeben aufgestellten Erwärmungsgesetze behalten ihre Gültigkeit für die Wärmeerscheinungen in den Ketten selbst. Indess sind sie selbst durch die chemischen Vorgänge an den Elektroden modificirt, welche besondere Wärmeverhältnisse bedingen.

Sehen wir von diesen besonderen Verhältnissen ab, so werden die Wärmeerzeugungen im ganzen Schliessungskreise zunächst folgenden Bedingungen entsprechen:

Bezeichnet man mit

E die elektromotorische Kraft der Säule,

I_1, I_2, I_3 die Intensitäten der die verschiedenen Zweige ihrer Leitung durchfliessenden Ströme,

r_1, r_2, r_3 die Widerstände der einzelnen Zweige,

so ist die gesammte in der Schliessung entwickelte Wärme

$$W = const. (I_1^2 r_1 + I_2^2 r_2 +) = const. \Sigma I^2 r.$$

Wir sehen hierbei zunächst von den an den Berührungsstellen heterogener Körper in der Schliessung auftretenden Wärmeerscheinungen, sowie von den Wärmeverlusten ab, welche event. dadurch bedingt sind, dass ein Theil der Wärme auf mechanische Actionen im Stromkreise verwendet wird.

Ist der Schliessungsbogen einfach und nicht verzweigt, so ist die Intensität I an allen Theilen der Leitung dieselbe. Bezeichnet dann R die Summe aller Widerstände im Schliessungskreise, so ist

$$W = (I^2 R) \, const.$$

Da nun $I = \frac{E}{R}$ ist, so ergiebt sich hieraus

$$W = I \,.\, E \; const. = \frac{E^2}{R} \; const.$$

Bei gleichbleibender elektromotorischer Kraft ist also die gesammte, im Stromkreise erzeugte Wärme der Intensität des Stromes direct proportional.

Es folgt unmittelbar aus der Formel $W = I \,.\, E$, dass mit Verkleinerung des Widerstandes des Schliessungskreises der Säule, also mit wachsendem I bei gleichbleibender elektromotorischer Kraft, die in demselben entwickelte gesammte Wärmemenge bis ins Unendliche wachsen kann, indem gleichmässig die Intensität, also auch der in der Säule vor sich gehende chemische Process, zunimmt. In einem einzelnen, in den Schliessungskreis eingefügten Leiter von Widerstand r wird indess ein Maximum der Wärmeentwickelung eintreten. Die in demselben erzeugte Wärmemenge ist nämlich $w = I^2 r = \frac{E^2}{(r_0 + r)^2} r$, wo r_0 der Widerstand der unveränderlichen Schliessung ist. Hier erreicht aber w ein Maximum, wenn $r_0 = r$ ist, also $I = \frac{E}{2r}$. Dieses Maximum hat Poggendorff[1]) auch nachgewiesen, als er in den Schliessungskreis einer Grove'schen Kette, dessen Widerstand gleich 18,12 Einheiten des Rheostatendrathes war, drei Platindräthe von den Widerständen 9,06; 18,12; 27,18 einfügte. Diese Dräthe befanden sich in einem Thermometer von der §. 671 beschriebenen Construction. Die Temperaturerhöhungen desselben in gleichen Zeiten entsprachen den Zahlen 28, 34,1 und 30,8.

Da nun die chemischen Processe in der Säule der Stromintensität proportional vor sich gehen, so ist auch bei gleichbleibender elektromotorischer Kraft die im gesammten Schliessungskreise erzeugte Wärme der gleichzeitig in der Säule gelösten Menge des positiven Metalles (des Zinks) proportional.

Wie man also auch die Leitungsdräthe ändern mag, so werden doch in der Schliessung in denselben Zeiten gleiche Wärmemengen erzeugt, in welchen in der Kette gleiche Zinkmengen gelöst werden.

Dieses Ergebniss ist durch Versuche bestätigt worden. De la Rive[2]) stellte in einen mit sehr concentrirter Salpetersäure gefüllten Trog ein Paar Platten von destillirtem Zink oder Cadmium und Platin, und verband sie in der Flüssigkeit selbst durch verschieden lange und dicke Platindräthe. Die in den letzteren erzeugte Wärmemenge theilt sich dann gleichfalls der Salpetersäure mit, deren Temperaturerhöhung in einer gegebenen Zeit gemessen wurde. Dieselbe war in dieser Zeit, wie

---

[1]) Poggendorff, Pogg. Ann. Bd. LXXIII, S. 337. 1848*. — [2]) De la Rive, Archives T. III, p. 178.

,n auch den die Platten verbindenden Drath ändern mochte, stets der fgelösten Zinkmenge proportional.

Dieses Resultat ist noch weiter verfolgt worden. Favre[1]) setzte B. in die Höhlung seines grossen, mit Quecksilber gefüllten thermo- terartigen Calorimeters eine mit schwefelsäurehaltigem (5%) Wasser füllte Röhre und senkte in dieselbe zwei mit verschieden langen und ken Platindräthen verbundene Platten von Zink und Platin. Bei ver- iedenen Verbindungen ergab sich, dass stets die gesammte Wärme- nge, welche in dem Stromkreise bei der Auflösung von 1 Aeq. Zink 3 Grammen) erzeugt wird, 18124 bis 18137 Wärmeeinheiten betrug. st man ohne Erregung des Stromes 33 Gramme Zink in verdünnter hwefelsäure, so werden dabei 18444 Wärmeeinheiten hervorgebracht. ist die in dem Stromkreise erzeugte Wärmemenge ebenso oss, wie wenn die während der Dauer des Stromes gelöste nkmenge direct in der Säure gelöst worden wäre. Es kann o als Quelle der durch den Strom erzeugten Wärme die Auflösung des aks angesehen werden, und der Strom selbst würde gewissermaassen r die an der Zinkplatte erzeugte Wärme auf seine ganze Schliessung rtheilen. 686

Würden wir in ähnlicher Weise andere Ketten von verschiedener ktromotorischer Kraft untersuchen, so würden wir stets die gesammte ärmemenge in dem ganzen Schliessungskreise gleich der durch den emischen Process in der Kette erzeugten Wärmemenge gleich finden. — ben wir also Ketten von verschiedener elektromotorischer Kraft E und , ist ferner die Schliessung der Ketten so gewählt, dass in beiden hliessungskreisen die Stromintensität I ist, durch welche in der Zeit- iheit ein Aequivalent des erregenden Elektrolytes zersetzt wird, so sind in den Schliessungskreisen erzeugten Wärmemengen 687

$$W = const.\ E I; \quad W_1 = const.\ E_1 I.$$

die bei dem chemischen Process in der Kette während der Zersetzung, sp. Auflösung eines Aequivalentes des Elektrolytes und der Elektroden der Kette erzeugte Wärmemenge in beiden Fällen w und w_1, so ist

$$w = W = const.\ E I \qquad w_1 = W_1 = const.\ E_1 I,$$

o, wenn $I = 1$

$$w = const.\ E \qquad w_1 = const.\ E_1.$$

Es ist also die elektromotorische Kraft proportional der i der Zersetzung, resp. Auflösung eines Aequivalentes des lektrolytes oder der Elektroden in der Kette erzeugten ärmemenge[2]).

[1]) Favre, Ann. de Chim. et de Phys. [3] T. XL, p. 293. 1854*. — [2]) Vergl. auch ggendorff, Pogg. Ann. Bd. LXXIII, S. 337. 1848*.

Indess haben wir hierbei sorgfältig die wirklich mit dem Process der Stromesbildung und Elektrolyse verbundenen und die secundär auftretenden chemischen und thermischen Vorgänge, die namentlich in der Nähe der Elektroden erscheinen, zu unterscheiden. Wir werden diese Verhältnisse in dem Capitel „Arbeitsleistungen des Stromes" behandeln, in welchem wir die Summe der Vorgänge in einem Schliessungskreise untersuchen, in dem der Strom gleichzeitig thermische, chemische und andere Wirkungen ausübt.

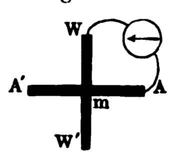
II. Erwärmung und Erkältung der Berührungsstellen heterogener Theile des Schliessungskreises.

688 Während die Erwärmung der verschiedenen Stellen jedes einzelnen Leiters im Schliessungskreise einer Säule dem von Joule gegebenen Gesetze folgt, weicht die Temperaturveränderung der Berührungsstellen heterogener Leiter wesentlich von demselben ab.

Leitet man nach Peltier[1]) einen schwachen Strom durch einen 5 Millimeter dicken Stab, welcher aus einem Wismuth- und Antimonstäbchen zusammengelöthet ist, und berührt die Löthstelle beider mit einem, mit einem Galvanometer verbundenen Thermoelement, so zeigt sich die Löthstelle bedeutend kälter, als jedes der zwei zusammengelötheten Metalle, wenn der Strom der positiven Elektricität von dem Wismuth zum Antimon fliesst, bedeutend wärmer dagegen, wenn er durch dieselbe vom Antimon zum Wismuth fliesst.

Man kann auch, um dies zu zeigen, zwei Stäbe von Wismuth WW_1 und Antimon AA_1 (Fig. 256) kreuzweise über einander legen und die einen Enden W_1 und A_1 dieses Kreuzes mit den Polen der Säule verbinden. Nach Aufhebung dieser Schliessung verbindet man die Enden W und A mit den Enden des Drathes eines Galvanometers, und erhält je nach der Richtung des Stromes der Säule einen eine Erwärmung oder Erkältung der Kreuzungsstelle der Stäbe anzeigenden Ausschlag des Galvanometers. Diese Vorrichtung bezeichnet man gewöhnlich mit dem Namen des Peltier'schen Kreuzes.

Fig. 256.



Man kann auch nur das eine Ende W (Fig. 257) eines aus Wismuth und Antimon zusammengesetzten Stabes WA mit dem einen Pol einer Säule S und dem einen Ende des Drathes des Galvanometers G vereinen. Verbindet man das Ende A des Stabes mit einem Quecksilbernäpfchen,

[1]) Peltier, Ann. de Chim. et de Phys. T. LVI, p. 371. 1834*; Pogg. Ann. Bd. XLIII, S. 324* (bei Peltier ist die Angabe der Stromesrichtung unrichtig, vergl. auch Dove's Repert. Bd. I, S. 353*).

in welches man abwechselnd einen vom anderen Pol der Säule und einen vom anderen Ende des Galvanometerdrathes kommenden Drath einlegt,

Fig. 257.



so erhält man ein ähnliches Resultat, wie mit dem Peltier'schen Kreuz. Man kann zu diesen Umschaltungen auch die §. 450 angegebenen Apparate verwenden.

689 Auch direct kann man die Temperaturänderung der Löthstelle nachweisen, indem man einen aus Wismuth und Antimon zusammengelötheten Stab in die Kugel eines Riess'schen Luftthermometers luftdicht einsetzt. Beim Durchleiten eines schwachen Stromes in der Richtung vom Wismuth zum Antimon bemerkt man ein Steigen der Flüssigkeitssäule des Thermometers, d. i. eine Erkältung, beim Durchleiten in entgegengesetzter Richtung ein Fallen derselben, d. i. eine Erwärmung. — Es sind also diese Wärmeänderungen an der Löthstelle so bedeutend, dass sie die Wärmemenge überwiegen können, welche von den ganzen übrigen, im Luftthermometer befindlichen Theilen der Stäbe an die Luft abgegeben wird.

Man kann durch die Erkältung der Löthstelle von Wismuth und Antimon sogar Wasser zum Gefrieren bringen.

Man bohrt hierzu nach Lenz[1]) in die Löthstelle zweier Stäbe von Wismuth und Antimon von $2^1/_2$ Centimeter im Quadrat Querschnitt und $11^1/_2$ Centimeter Länge ein kleines Loch, welches man mit Wasser füllt. Der ganze Apparat wird durch Eis auf 0^0 abgekühlt, und sodann der Strom eines einzelnen Grove'schen Elementes von etwa 10 Quadrat-Decimeter Platinoberfläche während 5 Minuten durch den Stab in der Richtung vom Wismuth zum Antimon geleitet. Das Wasser gefriert nicht nur, sondern das gebildete Eis erkältet sich sogar auf — $4{,}5^0$ C.

690 Bei Anwendung anderer Metalle treten die Temperaturverschiedenheiten an der Löthstelle lange nicht so bedeutend hervor, und es äussert sich die Erwärmung und Erkältung der Löthstelle meist nur dadurch,

---

[1]) Lenz, Pogg. Ann. Bd. XLIV, S. 342. 1838*.

dass sie etwas mehr oder weniger stark erwärmt wird, als die Metallstäbe, die in ihr zusammentreffen. In dieser Art hat schon Children[1]) beobachtet, als er die Poldräthe einer sehr starken Säule in zwei mit gleich viel Quecksilber gefüllte Thonschalen senkte und beide Schalen durch einen dünnen Platindrath verband, der durch den Strom ins Glühen kam, dass sich das mit dem negativen Pol der Säule verbundene Quecksilber stärker (um 121° F.) erhitzte, als das mit dem positiven Pol derselben verbundene Quecksilber, welches sich um 112° F. erwärmte.

In Betreff der Stärke des betrachteten Phänomens kann man die Metalle in eine der thermoelektrischen völlig identische Reihe stellen, nämlich:

Wismuth,	Gold,
Neusilber,	Silber,
Platin,	Zink,
Blei,	Eisen,
Zinn,	Antimon.
Kupfer.	

Leitet man den Strom durch die Löthstelle zweier dieser Metalle, so tritt Erwärmung ein, wenn die positive Elektricität von dem später genannten zu dem vorher genannten Metall fliesst, im umgekehrten Fall zeigt sich eine Erkältung der Löthstelle. Diese Erscheinungen sind um so stärker, je weiter die Metalle in der Reihe von einander stehen[2]).

691 Die Gesetze der Erwärmung und Erkältung der Löthstelle sind von v. Quintus Icilius, Frankenheim und Edlund studirt worden.

Von Quintus Icilius[3]) leitete den durch eine Tangentenbussole gemessenen Strom einer Hydrosäule durch eine Thermosäule von 32 Wismuth-Antimonelementen. Nach je 9 Secunden wurde die Thermosäule von der Hydrosäule losgelöst und dafür mit einem Spiegelgalvanometer verbunden, und dessen Ablenkung bestimmt. Dann wurden die Säulen wieder 9 Secunden lang mit einander verbunden u. s. f.

Hierbei wird zuerst durch die allgemeine erwärmende Wirkung des Stromes die ganze Thermosäule mit all ihren Löthstellen gleichmässig erwärmt. Diese Erwärmung kann für sich keinen Strom beim Umschlagen der Verbindungen hervorbringen. Dagegen wird durch die besondere Wirkung des Stromes beim Uebergang aus dem einen Metall in das andere die eine Hälfte der Löthstellen erwärmt, die andere erkältet, und die so entstehende Temperaturdifferenz erzeugt einen Strom. Aus vielen sorgfältigen Versuchen folgt, dass die am Galvanometer gemessenen Intensitäten der Thermoströme, mithin die Erwärmungen und Erkäl-

---

[1]) Children, Phil. Trans. 1815 Vol. II, p. 372*; Gilb. Ann. Bd. LII, S. 369*. — [2]) Vergl. auch E. Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. [3] T. XX, p. 60. 1847*. — [3]) v. Quintus Icilius, Pogg. Ann. Bd. LXXXIX, S. 377. 1853*.

tungen der Löthstellen den Intensitäten der durch die Thermosäule geleiteten Ströme direct proportional sind.

Frankenheim[1]) verband einen Wismuth- und Antimonstab zu einem Peltier'schen Kreuz und maass die Intensität des die Kreuzungsstelle desselben erwärmenden oder erkältenden Stromes einer constanten Säule durch eine Tangentenbussole, die Intensität des beim Umlegen der Verbindung erhaltenen Thermostromes durch ein sorgfältig graduirtes Galvanometer mit astatischer Nadel. Der Versuch wurde je zweimal bei derselben Intensität des Stromes der Säule angestellt, während die Richtung desselben umgekehrt wurde. Ist **692**

a die Temperaturerhöhung der Löthstelle des Kreuzes durch die nach dem Joule'schen Gesetz stattfindende Erwärmung der ganzen Leitung;

b die von der Richtung des Stromes abhängige Temperaturänderung der Löthstelle, welche bei entgegengesetzter Stromesrichtung als gleich und entgegengesetzt angenommen wird; sind ferner

i und i_1 die bei beiden Stromesrichtungen der constanten Säule am Galvanometer beobachteten Intensitäten der Thermoströme, so ist:

$$i = C(a+b),$$
$$i_1 = C(a-b),$$
$$a = \frac{i+i_1}{2C},$$
$$b = \frac{i-i_1}{2C},$$

Versuche mit verschiedenen Kreuzen aus Stäben von Wismuth-Antimon, Wismuth-Kupfer, Kupfer-Eisen und Neusilber-Eisen, bei denen die Intensitäten I der erwärmenden Ströme innerhalb des Verhältnisses 1 : 7 geändert wurden, ergaben, dass der Werth a dem Quadrat der Intensität, der Werth b der Intensität des Stromes der Säule direct proportional ist. So bestätigt sich sowohl das Joule'sche Gesetz, als auch das von v. Quintus Icilius gefundene Resultat. Bei verschieden dicken Stäben nimmt die Erwärmung a mit zunehmender Dicke ab, während der Werth b nahezu von der Dicke unabhängig ist.

Ist nun I die Intensität des die Löthstelle zweier Metallstäbe durchfliessenden Stromes, so ist die gesammte, an der Löthstelle entwickelte Wärme, je nach der Richtung des Stromes:

$$W = \alpha I^2 \pm \beta I,$$

wo α und β Constante sind, die bei der Verbindung verschiedener Metalle einen verschiedenen Werth annehmen.

---

1) Frankenheim, Pogg. Ann. Bd. XCI, S. 161. 1854*.

Der Werth W erreicht ein Minimum, d. i. die Erkältung der Löthstelle wird a tärksten, wenn

$$\frac{(\alpha I^2 - \beta I)}{d I} = 0, \text{ also } I = \frac{\beta}{2 \alpha}.$$

atur der Löthstelle ändert sich, abgesehen von der Zuleitung u. me von ferneren Stellen der Stäbe durch das Hindurchleiten des ues nicht, wenn

$$\alpha I^2 - \beta I = 0,$$

$$\text{d. i. } I = \frac{\beta}{\alpha}.$$

Damit die Temperatur der Löthstelle ungeändert bleibt, muss also die Intensität des Stromes gerade (ein so gross sein wie zur Erzeugung des Maximums der Erkältung. Bei Steigerung der Stromintensität tritt dann an Stelle der Erkältung eine Erwärmung ein.

Auch diese Resultate hat Frankenheim an seinen Kreuzen durch einige Versuche bestätigt.

Nach allen diesen Angaben ist im Allgemeinen das Phänomen der Erwärmung und Erkältung der Löthstelle die umgekehrte Erscheinung, wie die durch Erwärmung oder Erkältung der Löthstelle zweier Metalle bewirkte Erzeugung eines Thermostromes. Diejenigen Metalle, welche bei dem letzteren Verfahren die stärksten Thermoströme geben, liefern, wenn durch ihre Löthstelle ein Strom geleitet wird, welcher dem durch Erwärmen derselben hervorgerufenen gleichgerichtet ist, die stärkste Erkältung ihrer Löthstelle. Die beim Erwärmen der Löthstelle erzeugte elektromotorische Kraft und, bei gleichbleibendem Schliessungskreis, die derselben proportionale Intensität des Stromes ist innerhalb gewisser Grenzen der Temperaturerhöhung der Löthstelle direct proportional, und ebenso entspricht die eigenthümliche Erwärmung oder Erkältung derselben beim Durchleiten des Stromes der Intensität dieses letzteren direct [1]).

693 Die Richtigkeit dieses Satzes ist von Le Roux [2]) bewiesen worden, der die thermoelektromotorische Kraft verschiedener Thermoelemente direct mit der an ihrer Löthstelle durch einen Strom erzeugten Temperaturänderung verglichen hat. Er hat zu dem Zweck die Wärmemenge gemessen, welche bei dem Auftreten des Peltier'schen Phänomens entwickelt oder absorbirt wird.

Ein hufeisenförmiges Stück eines Metalls taucht mit seinen beiden, nach unten gekehrten Schenkeln in zwei Cylinder von vergoldetem Kupferblech, die mit je 120 Grm. Wasser gefüllt sind, dessen Temperatur durch eingesenkte Thermometer abgelesen wird. Die Cylinder stehen

---

1) Vergl. auch E. Becquerel, Ann. de Chim. et Phys. [3] T. XX, p. 60. 1847*.
2) Le Roux, Ann. de Chim. et Phys. [4] T. X, p. 243. 1867*.

f kleinen Holzspitzen und sind mit einem Cylinder von Weissblech ngeben. An die unteren Enden der Schenkel des Hufeisens sind Kupfer-äthe gelöthet, die zu einer Bunsen'schen, aus sechs neben einander ge-ellten Elementen gebildeten Säule führen. In den Schliessungskreis ist ne Sinusbussole eingeschaltet, die mit einem Kupfervitriolvoltameter rglichen ist. Durch Herausheben und Senken der an einem Rahmen festigten Kohlen der Säule wird der Strom constant erhalten. Wird n der Strom nach einander in entgegengesetzter Richtung durch den ügel geleitet und jedesmal die Temperatur der Calorimeter gemessen, ist die Differenz der dadurch bestimmten Wärmemengen $\varDelta$ in je-m Fall gleich der Differenz δ der Erwärmung der beiden Löthstellen der Differenz der durch die gewöhnliche Erwärmung der Schliessung beiden Calorimetern erzeugten Wärme $w - w_1$; also

$$\varDelta = (w - w_1) + \delta.$$

Beim Durchleiten des Stromes in entgegengesetzter Richtung ist, nn wir das Metall des Bügels als homogen annehmen, ebenso

$$\varDelta_1 = (w_1 - w) + \delta.$$

die Wärmeänderung der beiden Löthstellen im positiven und nega-en Sinne gleich gross ist, so ist dieselbe mithin $\vartheta = \frac{\delta}{2}$, also

$$\vartheta = \frac{\varDelta + \varDelta_1}{4}.$$

Dieser Werth wurde auf einen Strom bezogen, der in der Zeit-heit 1,314 Gr. Kupfer reducirt.

Da nun in einem Daniell'schen Element, dessen elektromotorische aft D ist, während der Auflösung einer, jener Kupfermenge äquiva-ten Zinkmenge 977 Wärmeeinheiten erzeugt werden, so ist die elek-motorische Kraft ε, die dem Peltier'schen Phänomen entspricht,

$$\varepsilon = D \cdot \frac{\vartheta}{977} \text{ [1]}.$$

So fand sich

rom von Kupfer zu:	ϑ	ε	E	$\frac{\vartheta}{E}$
Aeq. Antimon, 1 Aeq. Cadmium, ¹/₅ des Gemisches Wismuth .	— 14,5	0,0149 D	+ 60	0,242
timon	— 5,4	0,0055	+ 18	0,300
sen	— 2,8	0,0028	+ 12,5	0,224
dmium	— 0,51	0,00055	+ 2,2	0,232
nk	— 0,43	0,0004	+ 0,7	0,614
usilber	+ 2,75	0,0027	— 11,7	0,235
ismuth	+ 21,3	0,0218	— 81	0,263
Wismuth, 1 Antimon . . .	+ 28,8	0,0294	— 113	0,255

[1]) Vergl. hierüber im Capitel Arbeitsleistungen des Stromes.

Die Columne E der vorstehenden Tabelle enthält die thermoelektromotorischen [illegible]fte, welche in den vorstehenden Elementen erzeugt werden [illegible] Löthstellen resp. auf 25 und 100° C. erwärmt sind. Die Ter[illegible]rungen der Löthstellen durch den Strom sind also mit die[illegible]ektromotorischen Kräften annähernd proportional.

694 Auch Edlund [1]) hat die Wärme- und Kälteerzeugung bei dem Peltier'schen Phänomen in folgender Weise mit den thermoelektromotorischen Kräften verglichen. Zwei Cylinder von ganz dünnem, aussen versilbertem Kupferblech von 125^mm Länge und 8^mm Durchmesser waren an den Enden durch Bleche geschlossen, in deren Mitten Messingröhren in axialer Richtung eingelöthet waren. Beide Cylinder waren mittelst der Messingröhren auf die gabelför[illegible]sgeschnittenen Enden eines Brettes mit ihren Axen in horizontaler Lage und senkrecht gegen die Längsrichtung des Brettes aufgelegt. Du[illegible]lie Messingröhren werden ganz gleiche Thermoelemente, gebildet a[illegible]ei in gerader Richtung mit einander verlötheten Dräthen in die [illegible]n Cylinder gesenkt und durch kleine Holzcylinder isolirt, sowie durch ein Colophonium-Wachsgemisch luftdicht eingekittet. Ausserdem führte aus den Cylindern an der einen Basis Messingröhren, die [illegible]bogen waren und durch Kautschukschläuche mit einer [illegible]rmigen, auf dem Brett des Apparates befestigten Glasröhre [illegible] innerem Durchmesser verbunden waren, in welche eine [illegible]meter lange Weingeistsäule als Index eingeführt war. Zwei [illegible]bohrte, in den zur Glasröhre führenden Messingröhren angebrachte Hä[illegible]e gestatteten zugleich mit der Drehung des Brettes um eine Axe, dem Index eine beliebige Stellung zu geben. Die Kupfercylinder waren mit weiteren ringförmigen, mit Wasser gefüllten und blank geputzten Zinkcylindern umgeben, um die äusseren Temperatureinflüsse zu eliminiren. Beim Durchleiten des Stromes durch beide Thermoelemente in entgegengesetzter Richtung wird die Löthstelle des einen erwärmt, des anderen abgekühlt und die Verschiebung des Index entspricht der entstehenden Temperaturdifferenz. Durch Abwechselung der Stromesrichtung kann man secundäre Fehler, etwa durch ungleiche Erwärmung der Dräthe nach dem Joule'schen Gesetz, eliminiren. Man konnte hierbei an der an der Glasröhre angebrachten Scale eine Temperaturveränderung der Luft in den Cylindern von 0,002134° C. beobachten.

Nach Einführung der gehörigen Correctionen findet Edlund die in der folgenden Tabelle verzeichneten, an der Löthstelle der betreffenden Metalle mit Kupfer absorbirten oder erzeugten Wärmemengen t. Das Palladium war nur mit Platin combinirt. Indess konnte aus der Betrachtung, dass die Erwärmung der Löthstelle Palladium-Kupfer gleich

[1]) Edlund, Pogg. Ann. Bd. CXLI, S. 404, 534. 1871*. Eine frühere Arbeit über denselben Gegenstand von Edlund Pogg. Ann. Bd. CXL, S. 435. 1870*.

der Summe der Erwärmungen der Löthstellen Palladium-Platin und Platin-Kupfer ist, der in der Tabelle angegebene Werth für erstere berechnet werden.

	e	E	$\frac{E}{e}$
Eisen . .	130,99	146,18	1,12
Cadmium .	6,88	9,79	1,42
Zink . . .	0,34	0,76	2,24
Kupfer . .	0,00	0,00	—
Silber . .	1,29	1,89	1,47
Gold . . .	14,76	23,92	1,62
Blei . . .	22,20	27,27	1,23
Zinn . . .	24,71	38,84	1,57
Aluminium	30,77	42,15	1,37
Platin . .	45,03	58,41	1,30
Palladium .	96,23	115,04	1,20
Wismuth .	783,1	835,10	1,07

Die Werthe E der zweiten Reihe sind die durch directe Erwärmung der Löthstellen der Elemente zwischen 10 und 20° C. etwa für je 10° Differenz erzeugten thermoelektrischen Kräfte derselben.

Es zeigen sich hier ähnliche Abweichungen von der Proportionalität zwischen den thermoelektromotorischen Kräften und Wärmeentwickelungen an den Löthstellen, wie bei den Versuchen von Le Roux, namentlich bei der Combination Kupfer-Zink, bei der ohnehin die beobachteten Werthe sehr klein sind. Sehr wohl können hierbei auch in den einzelnen Metallen selbst beim Uebergang des Stromes aus einer Stelle zur anderen durch Structurverschiedenheiten Wärmeveränderungen auftreten, die sich dann zu denen an der Löthstelle addiren und die Resultate beeinflussen (vergl. §. 697 u. flgde.).

695 Wenn das Peltier'sche Phänomen hiernach als die Umkehrung der Erzeugung der thermoelektrischen Ströme aufgefasst werden darf, so muss, falls eine Differenz Δt der Temperatur der zwei Löthstellen zwischen zwei Metallen, z. B. Kupfer-Wismuth-Kupfer bei der Temperatur t^0 des ganzen Kreises eine andere thermoelektromotorische Kraft hervorruft, als dieselbe Differenz bei einer anderen Temperatur t'^0; entsprechend auch ein durch das Element geleiteter Strom in beiden Fällen ungleiche Wärmemengen in den Löthstellen erzeugen und verschwinden lassen.

Auch dies hat Le Roux (l. c.) gezeigt, indem er ein hufeisenförmiges Stück Wismuthlegirung (vergl. §. 693) von 330 Grm. Gewicht mit seinen cylindrischen, nach unten gekehrten Schenkeln in zwei kupferne Röhren einsenkte, welche mit ihren unten geschlossenen Enden an die Schenkel angeschraubt waren, sonst aber durch eine Oelschicht von den Wis-

muthschenkeln getrennt waren. Die oberen Enden der kupfernen Röhren waren mit der Säule verbunden. Dieselben sind aussen geschwärzt, stark lackirt und so in zwei aus Stahlblech gefertigte Calorimeter eingesenkt, deren jedes 2 Kilogramm Quecksilber enthielt. Die Calorimeter standen in einem Blechkasten, der sich wiederum in einem mit Wasser gefüllten Gefäss befand, welches durch eine untergesetzte Lampe erwärmt werden konnte. Durch den Deckel des Blechkastens gingen die Elektroden und die in die Calorimeter eingesenkten Thermometer.

Hierbei ergab sich nach der §. 693 erwähnten Rechnung die Erwärmung resp. Erkältung der Löthstellen durch den Strom bei 25° C. im Verhältniss von 3,09 zu 3,95 kleiner als bei 100° C.

696 An der Grenze von Elektrolyten ist das Peltier'sche Phänomen noch nicht mit voller Sicherheit nachgewiesen worden; wenigstens gelang es E. du Bois Reymond [1]) nicht, mittelst eines Thermometers, an dem $1/_{50}$ Grade abgelesen werden konnten, an der Grenze von Kochsalzlösung und verdünnter Schwefelsäure beim Hindurchleiten eines Stromes einer 30gliedrigen Grove'schen Säule in abwechselnder Richtung eine Verschiedenheit der Temperatur nachzuweisen. Ebensowenig erhielt Wild [2]) ein positives Resultat, als er die Temperatur der Contactstelle von Kupfervitriollösung und verdünnter Schwefelsäure beim Hindurchleiten eines Stromes einer Säule von vier Grove'schen Elementen mit einem Thermometer beobachtete, das $1/_{20}{}^0$ angab, obgleich die thermoelektromotorische Kraft jener Flüssigkeiten die dreifache von der von Wismuth und Antimon ist. — Beim Hindurchleiten des Stromes durch übereinander gelagerte Schichten von Chlorcalciumlösung und Salmiaklösung von gleichem specifischen Widerstand fand indess Schultz-Sellack [3]) mittelst Thermoelementen und eines Differentialthermometers an der Contactstelle eine sehr wenig stärkere Erwärmung, wenn der Strom von der Chlorcalciumlösung zur Salmiaklösung floss, als umgekehrt. Beim Erwärmen der Contactstelle um 80° erhält man umgekehrt einen vom Salmiak zum Chlorcalcium fliessenden Strom von etwa fünfmal so grosser thermoelektromotorischer Kraft, wie der Strom eines Eisen-Neusilberthermoelementes bei derselben Temperaturdifferenz der Löthstellen. Sehr wohl könnten indess auch bei dem ersten Versuch die Wärmewirkungen in Folge der je nach der Stromesrichtung veränderlichen chemischen Processe an der Contactstelle eine Rolle spielen.

697 Wie an der Contactstelle heterogener Theile des Schliessungskreises treten auch eigenthümliche Temperaturveränderungen in Stromesleitern auf, die an verschiedenen Stellen verschiedene Temperatur besitzen.

---

[1]) E. du Bois Reymond, Monatsber. d. Berl. Acad. 1856. Juli 17*. — [2]) Wild Pogg. Ann. Bd. CIII, S. 374. 1858*. — [3]) Schultz-Sellack, Pogg. Ann. Bd. CXLI S. 467. 1870*.

Diese Erscheinungen sind zuerst von Thomson[1]) beobachtet worden. Eine Anzahl flacher Blechstreifen (Fig. 258) wurden bei a, b, c, d, f, g mit Kautschuk umwunden und durch Schrauben an einander geklemmt.

Fig. 258.



Die Streifen wurden an den zwischen a und b, c und d, f und g liegenden Stellen aus einander gebogen und mit diesen Stellen in Blechgefässe I, K, L gelegt. Die Gefässe I und L waren mit kaltem Wasser gefüllt, welches durch Zufluss von frischem Wasser beständig auf derselben Temperatur erhalten wurde. Das Gefäss K wurde durch Dampf oder kochendes Wasser erhitzt. Die Stellen h und e der Blechstreifen zwischen dem erwärmten Gefäss und den Kühlern I und L waren mit Watte umgeben, und zwischen die Streifen wurden Thermometer t_1 und t_2 gesteckt. Wurde nun ein galvanischer Strom von a nach g oder g nach a durch die Blechstreifen geleitet, so zeigte das eine der beiden Thermometer t_1 und t_2 stets eine etwas höhere Temperatur an, als das andere; mochte nun der Strom in der einen oder anderen Richtung durch die Blechstreifen fliessen. Die Differenz des Standes beider Thermometer beim Umwechseln der Stromesrichtung war aber verschieden und ergab, dass bei Anwendung von Streifen von Eisenblech dasjenige Thermometer relativ stets eine etwas bedeutendere Temperatur besass, welches dem positiven Pol der Säule zugekehrt war, bei welchem also durch die umgebenden Blechstreifen der Strom der positiven Elektricität von dem Kühler zum mittleren heissen Gefäss strömte. Bei Kupferstreifen zeigte sich der Unterschied der Differenzen der Temperaturen beider Thermometer in entgegengesetzter Richtung, als beim Eisen, so dass das dem negativen Pol der Säule näher liegende Thermometer, bei welchem vorbei der Strom der positiven Elektricität vom heissen mittleren Gefäss zu dem Kühler fliesst, verhältnissmässig etwas wärmer wurde. Thomson schliesst hieraus, dass

im Kupfer der Strom der positiven Elektricität, im Eisen dagegen der Strom der negativen Elektricität die Wärme mit sich fortführe.

---

[1]) Thomson, Phil. Trans. 1856, T. III, p. 661*.

Bei Eisenblechen zeigte sich dies Verhalten noch am deutlichsten, indess betrug die Differenz der Temperaturen des einen der beiden Thermometer nach dem Hindurchleiten des Stromes während je 8 Minuten in der einen oder anderen Richtung bei einem aus 30 Eisenblechstreifen zusammengesetzten Conductor bei einem Versuch z. B. nur 0,242°; bei Kupferblechen war die Differenz noch viel geringer. Das Maximum des Temperaturüberschusses des einen Thermometers über die Temperatur des anderen betrug bei diesen Versuchen beim Eisen überhaupt nur 0,21 bis 0,25°, obgleich dabei 8 grosse Eisenelemente zur Erzeugung des Stromes verwendet wurden.

Bei an[illegible]n Versuchen wurden zwei breitere Eisenblechstreifen parallel ne[illegible]nander gelegt, und zwischen diese an zwei Stellen zwei Therm[illegible] n [illegible] n wurden an ihren beiden Enden gekühlt [illegible] grossen Eisenelementen hindurch geleitet. [illegible]ch den Strom selbst erwärmt, und wiederum ergab sich stets das dem positiven Pol zugekehrte Thermometer etwas wärmer als das andere, so dass sich die obigen Angaben bestätigen.

Aehnliche Resultate gab auch der folgende Apparat (Fig. 259). Zwei Bleche wurden zusammengelegt, so dass sie an drei Stellen *abc* röhrenförmige Räume bildeten. Diese wurden an ihren Rändern verlöthet und unterhalb wurden Glasröhren angesetzt, welche in Weingeist tauchten und so Luftthermometer bildeten. Die beiden Enden des Blechstreifens wurden durch Kühler *d* und *e* von Guttapercha kalt gehalten, und nun der Strom durch die Streifen hindurch geleitet. Mit diesem Apparat

Fig. 259.



konnte sowohl die Fortführung der Wärme durch den Strom der negativen Elektricität beim Eisen, als auch durch den Strom der positiven Elektricität beim Kupfer und Messing nachgewiesen werden. — Die hierbei benutzten Ströme wurden durch eine Daniell'sche Batterie erzeugt

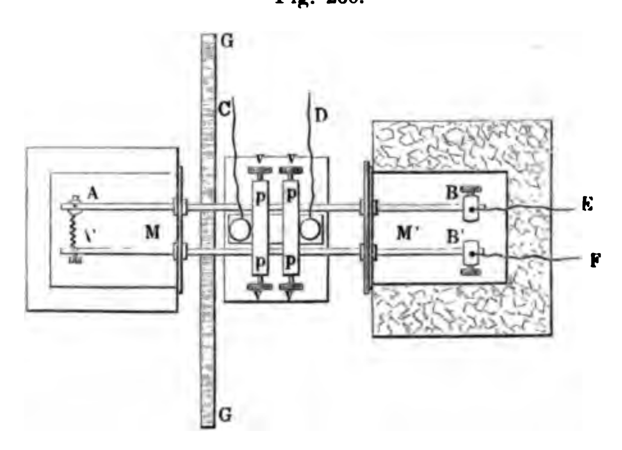
ıd waren so intensiv, dass oft die Löthung an dem mittelsten Thermoeter schmolz.

Um dasselbe Verhalten am Platin zu zeigen, wurde in ein dünnes .atinrohr in der Mitte ein Glasstab mittelst Mennigekitt eingekittet. n die Enden des horizontal gelegten Rohres wurden verticale Thermoeterröhren angesetzt, welche in Weingeist tauchten. Die Enden der latinröhren waren mit Wasser umgeben, und wurden durch umgewickelte upferbleche mit den Polen der Säule verbunden. Die Beobachtung der emperaturen der Thermometer ergab eine Bewegung der Wärme in der ichtung der negativen Elektricität.

Bei den verhältnissmässig sehr geringen Temperaturdifferenzen, elche bei den vorliegenden Versuchen unter Anwendung sehr starker röme beobachtet wurden, können sehr leicht Fehlerquellen und secun-.re Einflüsse, wie ungleiche Härte der Bleche an ihren Biegungsstellen, e Resultate beeinflussen. Bei einer Wiederholung derselben durch e Roux[1]) sind diese Fehlerquellen beseitigt. 698

Zwei Metallstangen *AB* und *A'B'* enden in zwei Kästen, von denen ›r eine *M* von einem Dampfstrom durchströmt ist, der andere Eisstücke ıthält, die indess durch eine Drathgaze von den Enden der Metallangen getrennt erhalten werden. In die Kasten ragen die Stangen auf ne Länge von etwa 7 Centimeter hinein. Sie sind bei *A* und *A'* durch nen dünneren elastischen Drath verbunden. In der Mitte befindet sich

Fig. 260.



/ischen den Metallstangen eine durch die Dräthe *C*, *D* mit einem graırten Galvanometer verbundene Thermosäule aus 30 Wismuthantimonementen, deren Endflächen 30^{mm} breit und 22^{mm} hoch sind. Zwei

[1]) Le Roux, Ann. de Chim. et Phys. [4] T. X, p. 258. 1867*.

elastische Bügel PP von starkem Messing drücken vermittelst je zweier Schrauben V die Stangen AB und $A'B'$ gegen die Endflächen der Thermosäule, welche mit Schellackfirniss und mit vier Lagen von dünner Goldschlägerhaut bedeckt sind. GG ist ein mit kaltem Wasser gefüllter Blechschirm, der die Thermosäule vor den Wärmestrahlen des Gefässes M schützt. Durch Abänderung des Querschnitts der Stangen AB und $A'B'$ kann man erreichen, dass das mit der Thermosäule verbundene Galvanometer keinen Ausschlag giebt. Man verbindet sodann die Enden B und B' der Stangen unter Einschaltung einer Sinusbussole und verschiedener Widerstände durch die Dräthe E und F mit einer Säule von 6 Bunsen'schen Elementen, die zu dreien neben einander und zu zweien hinter einander combinirt waren. Die Stromintensität, welche dieselbe in einem Schliessungskreis giebt, dessen Gesammtwiderstand dem eines Kupferdraths von 3^m Länge und 1^{mm} Durchmesser gleich ist, ist gleich Eins gesetzt.

Wird der Strom abwechselnd in der einen und der anderen Richtung durch die Stangen geleitet, so zeigt die Thermosäule die verschiedene Erwärmung derselben an.

Bei zwei Stangen von 30^{mm} im Quadrat Querschnitt von Neusilber, bei denen die nach dem Joule'schen Gesetz erfolgende Erwärmung durch den Strom ihres grossen Querschnittes wegen sehr gering ist, ergab sich die Temperaturdifferenz D der Stangen bei abwechselndem Durchleiten von Strömen von der Intensität I in entgegengesetzter Richtung:

I	D	$\frac{D}{I}$
0,783	183	234
0,567	129	228
0,456	99	217
0,278	67	240

Die Temperatur der Stangen an den Anlegestellen der Thermosäule betrug etwa 25 bis 50°. Es wurde hierbei diejenige Stange durch den Strom erwärmt, in welcher er von der kalten zur warmen Stelle fliesst, die andere abgekühlt. Nimmt man an, dass die Erwärmung und Erkältung, welche hierbei zu der nach dem Joule'schen Gesetz erfolgenden Erwärmung der Stangen hinzutreten, gleich stark sind, so würden die Werthe D der vierfachen thermoelektrischen Wirkung des Stromes in den Stangen selbst entsprechen.

Dieselbe ist also der Intensität des durchgeleiteten Stromes proportional.

Die hier beobachtete thermoelektrische Wirkung des Stromes könnte einmal von Ungleichheiten in der Structur der Stangen herrühren, d. i. also von Temperaturänderungen in der Art des Peltier'schen Phänomens; sodann von dem Uebergang des Stromes aus wärmeren in kältere Stellen der Stangen und umgekehrt. Erstere Wirkungen kann man

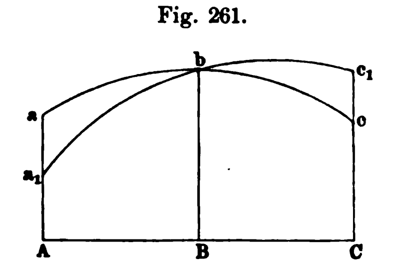


eliminiren, wenn man die Stangen nach einander in entgegengesetzter Lage in den Apparat einlegt und aus den Resultaten das Mittel nimmt. — Wenn der Strom in gleicher Richtung, wie die Wärme, durch die Stangen fliesst und dabei die betrachtete thermoelektrische Wirkung in einer Wärmeentwickelung besteht, so wollen wir letztere als positiv bezeichnen, im entgegengesetzten Fall als negativ. Dann sind nach Le Roux die relativen Wirkungen bei folgenden Metallen:

10 Wismuth, 1 Antimon	+ 73
Reines Wismuth	— 31
Neusilber	— 25
Platin	— 18
Aluminium	— 0,1
Zinn	— 0,1
Blei	0
Messing	+ 0,3
Silber	+ 6
Kupfer	+ 2
Aluminiumbronce	+ 6
Zink	+ 11
Cadmium	+ 31
Eisen	— 31
Antimon	+ 64
1 Aeq. Antimon, 1 Aeq. Cadmium, $^1/_5$ Wismuth	— 24

Thomson nimmt bei diesen Versuchen an, dass beim Uebergang eines Stromes von einer heisseren zu einer kälteren Stelle eines Metalles oder in umgekehrter Richtung je nach der Natur desselben direct Wärme erzeugt werde. Denken wir uns einen Metallstab ABC, Fig. 261, in dem Punkt B erhitzt, in A und C abgekühlt, so wird die die Wärmevertheilung bezeichnende Curve etwa abc sein. Wird nun ein Strom von A nach C durch den Stab geleitet, der beim Uebergang von wärmeren zu kälteren Theilen desselben z. B. Wärme, bei umgekehrter Richtung Kälte erzeugt, so ändert sich die Curve der Wärmevertheilung etwa in $a_1 b c_1$ um; wie wenn der Strom die Wärme in der Richtung von A nach C mitgeführt hätte. Das Entgegengesetzte würde geschehen, wenn der Strom beim Uebergang von kälteren zu wärmeren Theilen Wärme erzeugte. — Ist unter dieser Annahme die Temperatur zweier benachbarter Stellen eines Metalles t und $t + dt$, so ist die durch einen Strom von der Intensität J beim Durchgang durch diese Stellen in der Zeiteinheit erzeugte Wärme

Fig. 261.



699

gleich $J\sigma dt$ zu setzen, wo σ eine von der Natur des betreffenden Metalles abhängige positive oder negative Constante ist. **Thomson** bezeichnet den Werth σ, also die in der Zeiteinheit bei der Temperaturdifferenz von einem Grad durch einen Strom von der Intensität Eins erzeugte Wärme mit dem eigenthümlichen Namen „specifische Wärme der Elektricität in den verschiedenen Metallen“ [1]).

Zur Erklärung des Phänomens bedürfen wir indess der Annahme einer solchen sogenannten specifischen Wärme der Elektricität nicht. Dasselbe kann einfach auf den durch die Erwärmung erzeugten Structurveränderungen der Metalle beruhen. Werden dieselben hierdurch je nach ihrer besonderen Natur weicher oder härter, so würde der Uebergang des Stromes aus heisseren zu kälteren Stellen derselben oder umgekehrt entsprechend dem **Peltier**'schen Phänomen besondere Erwärmungen und Erkältungen hervorrufen, welche eine geänderte Temperaturvertheilung in den Metallen durch die Stromeswirkung bedingen. Die verschiedenen Metalle können hierbei gerade das entgegengesetzte Verhalten zeigen. Eine Messung dieser Wärmeerzeugungen würde dazu führen, umgekehrt die thermoelektromotorischen Kräfte zu berechnen, welche in Stäben auftreten, die einerseits erwärmt, andererseits abgekühlt sind, und die sich bei Verlöthen zweier heterogener Stäbe an beiden Enden und Erwärmen der einen Löthstelle zu den an den Löthstellen auftretenden thermoelektromotorischen Kräften addiren. Jene Kräfte müssten den Wärmeerzeugungen direct proportional sein [2]).

700 Wenn das **Peltier**'sche Phänomen die Umkehrung der Erzeugung der Thermoströme ist, so kann es ebenso wenig, wie letztere von der Ungleichheit der Leitungsfähigkeiten der einander berührenden Metalle, wie **Peltier** vermuthete, herrühren. So zeigen einzelne Metalle, die sehr verschiedene Leitungsfähigkeit besitzen, an ihren Löthstellen beim Hindurchleiten des Stromes nicht gerade die grössten Temperaturdifferenzen. Es ist z. B. die Leitungsfähigkeit von Kupfer und Eisen viel verschiedener, als die von Eisen und Neusilber, und dennoch tritt das **Peltier**'sche Phänomen bei letzteren Metallen viel stärker hervor, als bei ersteren. Ebenso wenig kann ein besonderer Uebergangswiderstand das Phänomen erklären, da ein solcher nach **Lenz** und **Poggendorff** (§. 210) nicht existirt.

Die Vergleichung der Erwärmung der Leiter und ihrer Contactstellen durch den Strom mit der den Strom erzeugenden elektromotorischen Kraft, so wie die quantitative Betrachtung der Vorgänge im Stromkreis, wenn in demselben gleichzeitig thermische und elektrolytische Erscheinungen auftreten, wie auch in der Erregungszelle des Stromes — können wir erst behandeln, wenn wir die Stromeswirkungen auf ein gemeinschaftliches Maass

---

1) Vergl. auch **Verdet**, Ann. de Chim. et Phys. [3] T. LIV, p. 120. 1858*. — 2) **Clausius**, Pogg. Ann. Bd. XC, S. 573. 1853.

zurückgeführt haben. Wir werden dann die obigen Erscheinungen mit den übrigen, gleichzeitig erfolgenden Wirkungen des Stromes in dem Capitel „Arbeitsleistungen des Stromes“ zusammenfassen.

III. Funken und Lichtbogen.

701

Vermindert man den Querschnitt eines vom Strom durchflossenen Leitungsdrathes an einer Stelle immer mehr und mehr, so geräth er daselbst in immer lebhafteres Weissglühen, bis er zuletzt entweder schmilzt oder mit hellem Glanze verbrennt. Diese Verminderung des Querschnittes tritt stets ein, wenn man zwei mit den Polen der Säule verbundene Leitungsdräthe mit ihren Enden an einander presst und sie dann von einander entfernt. Im Moment der Trennung entsteht daher ein Funken, der namentlich deutlich hervortritt, wenn die Leitungsdräthe in Spitzen endigen. Dieser Funken ist zuerst von Nicholson[1]) beobachtet. Er hat bei Leitungsdräthen von verschiedenem Stoffe ein verschiedenes Aussehen; bei Kupferdräthen ist er grünlich, bei Zinkdräthen gross und bläulich, bei Eisendräthen kleiner und sprühend[2]). Besonders lebhaft ist derselbe, wenn man die Leitungsdräthe der Säule in Quecksilber taucht und den einen derselben aus dem Quecksilber heraus zieht.

Auch unter der Glocke der Luftpumpe entstehen die Funken[3]), nur zeigen sie dann nicht zugleich die durch die Verbrennung der Elektroden erzeugten Phänomene[4]), bei Eisendrath sind z. B. die Funken nicht mehr von Strahlen umgeben u. s. f.

Das Spectrum[5]) des galvanischen Funkens ist ganz dem des Funkens durch Reibungselektricität gleich; indess entspricht dasselbe nicht ganz dem der Flamme, welche beim Verbrennen der Metalle entsteht, zwischen denen der Funken übergeht, da das Gas, in welchem der Funken erscheint, ebenfalls ins Glühen geräth und leuchtet.

Der Funken beim Oeffnen des Schliessungskreises besitzt eine sehr hohe Temperatur. Trennt man daher die verbundenen Leitungsdräthe einer starken Säule über einer Schicht von Schwefeläther oder in einer Lage von Schiesspulver, oder dicht an einem Stück Phosphor, so werden diese Körper entzündet[6]).

Lässt man den Funken in Weingeist, Terpentinöl, Aether sich bilden, so werden diese zersetzt. Schlägt eine beständige Reihe von Funken, wie man sie z. B. durch einen Inductionsapparat erhält, in einem Raum über, der Luft und Wasserdampf enthält, so bilden sich reichliche Mengen von braunrothen Dämpfen von salpetrichter Säure. In einem

---

[1]) Nicholson, Nichols. Journ. Bd. IV, S. 179; Gilb. Ann. Bd. VI, S. 358. 1800*. — [2]) Böckmann, Gilb. Ann. Bd. VII, S. 259. 1801*. — [3]) Pfaff, Gilb. Ann. Bd. VII, S. 248 u. 514. 1801*. — [4]) Simon, Gilb. Ann. Bd. IX, S. 393. 1801*. — [5]) Wheatstone, Phil. Mag. Vol. VII, p. 299. 1835. — [6]) Bourguet, Gilb. Ann. Bd. VII, S. 485*; Steffens, ibid. S. 522*; Böckmann, ibid. Bd. VIII, S. 150. 1801*.

Sauerstoff und Wasserdampf enthaltenden Raum bildet sich nach Schönbein Ozon und zugleich Wasserstoffsuperoxyd.

Es ist diese Wirkung des Funkens durchaus nicht mit der elektrolytischen Wirkung des continuirlichen galvanischen Stromes zu verwechseln, denn schlagen z. B. Funken des Inductionsapparates in Wasser über, indem man die als Elektroden dienenden Platindräthe bis auf ihre Spitzen in Glasröhren einschmilzt (sogenannte Wollaston'sche Dräthe), so erhält man an beiden Elektroden Sauerstoff und Wasserstoff. Die Zerlegung der Körper ist demnach grösstentheils der hohen Temperatur des Funkens zuzuschreiben. Man erhält ganz ähnliche Erscheinungen schon bei ihrer Berührung mit anderen glühenden Körpern, z. B. galvanisch-glühenden Dräthen, wie schon Grove gezeigt hat, dass weissglühendes Platin direct das Wasser in seine Bestandtheile zerlegen kann [1]) (vergl. auch das Capitel Inductionsfunken Thl. II.).

702 Um bei sehr schwachen Strömen die Bildung eines Funkens nachzuweisen, hängt man an den einen Poldrath ein Goldblatt, berührt mit diesem den zweiten Poldrath und reisst es dann wieder ab [2]). — Oder man kann in den Stromkreis eine Spirale von mit Seide übersponnenem Drath einfügen, welche im Innern ein Bündel von Eisendrath enthält. Es wird dann der Funken beim Oeffnen des Kreises durch den dabei hervorgebrachten Inductionsstrom verstärkt.

Mit Sicherheit lässt sich auf diese Weise selbst bei sehr schwachen Strömen der beim Oeffnen der Schliessung entstehende Oeffnungsfunken nachweisen. Dagegen ist es in den meisten Fällen nicht gelungen, auch beim Schliessen der Kette einen solchen zu erhalten. Die meisten Beobachtungen, welche die Existenz des Schliessungsfunkens nachweisen sollen [3]), können dadurch erklärt werden, dass durch zitternde Bewegungen der an einander gebrachten Stromesleiter beim Schliessen der Kette ein abwechselndes Schliessen und Oeffnen stattfindet und dann Oeffnungsfunken entstehen.

Dass bei gewöhnlichen Säulen ein Schliessungsfunken nicht zu beobachten ist, hat Jacobi [4]) nachgewiesen. Als er die Elektroden einer aus 12 Platin-Zinkelementen bestehenden Säule durch Mikrometerschrauben bis auf 0,00005 englische Zoll einander näherte, konnte er noch keinen Funken beobachten. Auch Draper [5]) nahm keinen Funken wahr, als er in die Kuppe des Glasrohrs eines Barometers einen mit dem einen Pol einer Säule verbundenen spitzen Eisendrath einschmolz und durch langsames Einsenken des Barometerrohres in das Quecksilbergefäss allmählich das mit dem anderen Pol verbundene Quecksilber im Vacuo bis an die Spitze des Eisendrathes ansteigen liess.

---

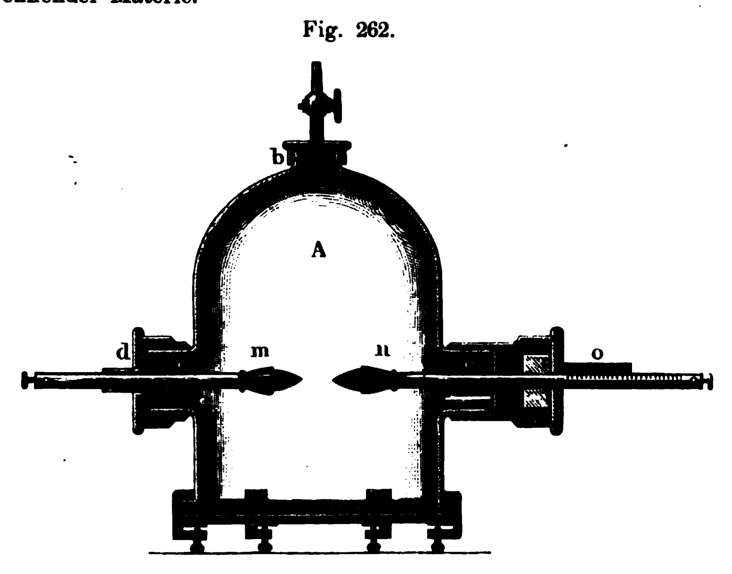
[1]) Poggendorff, Pogg. Ann. Bd. LXXI, S. 231. 1847*. — [2]) Bourguet, Gilb. Ann. Bd. VII, S. 485. 1801*. — [3]) Böckmann, Gilb. Ann. Bd. VIII, S. 146*; Ritter, ibid. S. 472*. — [4]) Jacobi, Pogg. Ann. Bd. XLIV, S. 633. 1838*. — [5]) Draper, Phil. Mag. [3] T. XV, p. 349. 1839*; Pogg. Ann. Bd. XLIX, S. 32*.

Der Grund, weshalb bei den gewöhnlichen Säulen kein Schliessungsfunken zu beobachten ist, liegt in der sehr geringen Dichtigkeit, in welcher sich vor der Schliessung die freie Elektricität an den Enden der Leiter anhäuft. Vermehrt man diese Dichtigkeit durch Vermehrung der Anzahl der Elemente, so kann auch vor der völligen Schliessung ein Ueberspringen eines Funkens wahrgenommen werden. In dieser Art hat Crosse[1]) mit einer Kupfer-Zink-Wassersäule von 1626 Elementen, Gassiot[2]) vermittelst einer gleichen Säule von 3520 Elementen (§. 54) schon bei einem Abstand von 0,01 und 0,02 Zoll zwischen den Elektroden eine continuirliche Reihe von Funken überschlagen sehen.

Die ferneren Betrachtungen über die Natur des Funkens verschieben wir bis nach der Beschreibung der zur Erzeugung bedeutender Funkenentladungen dienenden Inductionsapparate (Thl. II).

Wendet man sehr starke Ströme an, so kann man die Enden der Elektroden nach ihrer Berührung selbst um ein Gewisses von einander entfernen, und dennoch findet ein ununterbrochener Uebergang der Elektricität zwischen ihnen statt, vermittelt durch einen continuirlichen glänzenden Lichtbogen von weissglühender und bei Gegenwart von Sauerstoff verbrennender Materie. 703

Fig. 262.



Auf diese Weise erhielt Davy[3]) durch eine 2000paarige Säule zwischen Kohlenspitzen einen Lichtbogen von 4 Zoll Länge, der sich im

[1]) Crosse, Phil. Mag. T. XVII, p. 215. 1840*. — [2]) Gassiot. ibid. T. XXV, p. 290. 1844*. — [3]) Davy, Phil. Trans. 1821. T. II, p. 487*.

luftleeren Raum auf 7 Zoll ausdehnte. Nach **Quetelet**[1]) soll dieses Kohlenlicht zuerst von **Curtet** im Jahre 1802 beobachtet worden sein.

704 Um den Lichtbogen im luftleeren Raum und in verschiedenen Gasen darstellen zu können und seine übrigen Verhältnisse näher zu untersuchen, kann man sich unter Anderem des folgenden Apparates bedienen:

Eine Glasglocke *A* (Fig. 262 a. v. S.) ist an drei Stellen tubulirt. Auf den Tubulus *b* ist ein Hahn luftdicht aufgekittet. Tubulus *c* trägt eine Fassung, in welcher man einen Deckel *d* einschrauben kann, der in seiner Mitte den dicken Metallstab *m* trägt. An diesen Stab wird ausserhalb der Glocke vermittelst einer Klemmschraube der eine Leitungsdrath der Säule festgeklemmt. Auf den gegenüber liegenden Tubulus *e* ist eine Stopfbüchse aufgekittet, durch die gleichfalls ein dem Stab *m* ganz gleicher Stab *n* entweder direct oder durch eine Schraubvorrichtung hindurch geschoben werden kann. An die Stäbe *m* und *n* werden im Inneren der Glocke Kugeln, Bleche, Spitzen von verschiedenem Metall, oder Spitzen von Coakskohle, welche in metallene Röhren eingefasst sind, angeschraubt. Die Stopfbüchse trägt aussen einen getheilten Nonius *o*. Der Stab *n* ist gleichfalls getheilt, so dass man genau den Abstand der an die Stäbe *m* und *n* angeschraubten Körper von einander messen kann. Auf die weite Oeffnung der Glasglocke ist eine wohl darauf passende Spiegelplatte *s* luftdicht aufgelegt und daselbst durch Messingringe und Schrauben festgehalten.

705 Zur Erzeugung länger andauernder Lichtbogen lässt man den Strom einer starken Batterie zwischen zwei Spitzen von Coakskohle oder **Bunsen**'scher Gaskohle übergehen. Da dieselben aber während der Dauer des Lichtbogens allmählich abbrennen, und zwar die als positive Elektrode dienende Spitze etwa doppelt so schnell als die negative (s. w. u.), so müssen die Spitzen durch eine mechanische Vorrichtung in demselben Verhältniss einander genähert werden, wie sie abbrennen. Für physikalische Zwecke wird hierzu namentlich die elektrische Lampe von **Duboscq** verwendet, welche ihren Ursprung zunächst den Angaben von **Foucault** verdankt. — Auf den Deckel *A* eines cylinderförmigen Gefässes, Fig. 263, von Messingblech ist das Metallrohr *B* aufgesetzt, an welches eine Klemmschraube *C* angelöthet ist. In diesem Rohre bewegt sich ein Metallstab *D*, der oberhalb einen Querarm und an diesem bei *E* ein Kugelgelenk trägt, durch welches der die obere Kohlenspitze tragende Metallstab gesteckt ist und in allen möglichen Richtungen festgestellt werden kann. Unterhalb endet der Stab *D* in einer Zahnstange *F*, welche in das Rad *G* eingreift. Die Axe dieses Rades ist hohl und wird auf die Axe eines zweiten Zahnrades *H* mit starker Reibung aufgeschoben. Auf Rad *H* ist ein Federgehäuse gesetzt, dessen Feder das-

1) **Quetelet**, Fortschr. d. Physik. 1850—1851. S. 714*.

selbe in der Richtung des Pfeiles zu drehen strebt und durch einen auf die Axe jenes Rades aufgesteckten Schlüssel aufgezogen werden kann. Das Zahnrad *H* hat eine doppelt so grosse Peripherie wie Rad *G*. In die Zähne des Rades *H* greift die eine Zahnreihe einer doppelt gezahnten Zahnstange *J* ein, welche oben in einem Metallstab *O* endet. Dieser wird durch eine isolirende Führung in dem Deckel des Gefässes *A* vertical erhalten und trägt den unteren Kohlenhalter. Die zweite Zahnreihe der Stange *J* greift in einen auf die Axe des Zahnrades *K* aufgesetzten Trieb, dieses Rad ebenso in den Trieb des Zahnrades *L*, Fig. 264, und letzteres in eine Schraube ohne Ende *M*, auf deren Axe das horizontale Zahnrad *N* und über diesem die Windflügel *X* aufgeschoben sind. — In dem Fuss des Gefässes *A* befindet sich ein Elektromagnet *P*, bestehend aus einem hohlen und mit übersponnenem Kupferdrath überwundenen Eisenrohr. Das eine Ende dieses Kupferdrathes ist an das untere Ende der Zahnstange *J* angelöthet, welches sich in den inneren Hohlraum des Elektromagnetes einschiebt; das andere Ende ist mit der auf den Deckel isolirt aufgesetzten Klemmschraube *V* verbunden. Als Anker zu dem Elektromagnet dient ein ringförmiges Stück Eisen *Q*, welches in das eine Ende des Winkelhebels *RST* eingeschraubt ist. Letzterer greift oberhalb in einen Einschnitt eines, an dem Deckel *A* befestigten und um eine horizontale Axe drehbaren Metallstückes *U* ein. An diesem befindet sich eine Schneide, welche in die Zähne des Rades *N* eingreift und dasselbe hemmt, sobald das Metallstück *U* bei der Anziehung des Ankers *Q* durch den Magnet vermittelst des Winkelhebels *RST* vorwärts gedrückt wird. — Das Rad *N* kann ausserdem durch einen von aussen in das Gehäuse geschobenen Stift festgestellt werden.



Fig. 263. Fig. 264.

Vor dem Gebrauch wird die Feder am Rade *H* aufgezogen; durch die Drehung dieses Rades wird die Zahnstange *J* mit dem unteren Kohlenhalter gesenkt. Durch die Reibung dreht sich Rad *G* mit und hebt den Stab *D* mit dem oberen Kohlenhalter. Man arretirt nun Rad *N* von aussen, setzt die Kohlen in die Halter, und löst wieder Rad *N*. Durch die Feder am Rade *H* werden die Kohlen einander genähert. Man arretirt Rad *N*, wenn die untere Kohle eine bestimmte, durch einen Strich am Rohre *B* angegebene Stellung angenommen hat. Man schiebt dann die obere Kohlenspitze bis auf die untere hinab und dreht die erstere so, dass sie ein wenig seitlich von der unteren Spitze steht, damit bei der Bildung des Lichtbogens die letztere Spitze ganz frei ist. Das Rad *H* kann sich hierbei nicht mit bewegen, da es durch die Arretirung von Rad *L* festgehalten ist. Nun verbindet man die Klemmen *V* und *C* mit dem positiven und negativen Pol der Säule. Sogleich wird der Elektromagnet *P* magnetisch, zieht den Anker *Q* an und hemmt das Rad *N* durch den Hebel *R S T*. Zieht man nun den das Rad *N* arretirenden Stift zurück, so bleibt es dennoch in Folge dieser neuen Hemmung unbeweglich; die Kohlenspitzen bleiben in Contact. Jetzt entfernt man die obere Spitze durch Drehen des Schlüssels am Rade *H* von der unteren, bis man einen hellen Lichtbogen zwischen den Kohlenspitzen erhalten hat, und überlässt den Apparat sich selbst. Sobald die Stromintensität durch Abbrennen der Kohlenspitzen schwächer wird, kann der Magnet *P* den Anker *Q* nicht mehr genügend stark anziehen; derselbe hebt sich, und Rad *N* sowie das ganze Uhrwerk wird ausgelöst. Durch Eingreifen der Räder *G* und *H* in die Zahnstangen *F* und *J* werden die Kohlen mit ungleicher Geschwindigkeit einander genähert, bis die Stromintensität wieder genügend angewachsen ist, um den Magnet *P* so stark zu magnetisiren, dass Anker *A* angezogen und Rad *N* gehemmt wird. — Durch Hinauf- und Herabschrauben des ringförmigen Ankers *Q* in seiner Fassung am Ende des Hebels *R* kann man für verschieden starke Ströme die Anziehung des Magnetes gegen den Anker gehörig reguliren.

Im vorliegenden Falle dient die untere Kohlenspitze als positive Elektrode und brennt schneller ab. — Für viele physikalische Anwendungen der elektrischen Lampe ist diese Einrichtung zweckmässig. Soll aber das Licht derselben von oben herabfallen, so muss die obere Spitze als positive Elektrode dienen, da sie heisser wird und mehr Licht ausgiebt. Dann müssen die Räder *G* und *H* gegen einander vertauscht werden.

Für technische Zwecke hat man eine Reihe solcher elektrischer Lampen construirt, bei denen auch die Kohlenspitzen, wenn sie direct in Contact kommen, durch den Apparat selbst von einander getrennt werden. Die Beschreibung dieser Lampen, unter denen sich die von Foucault[1]) und von Serrin[2]) construirten besonders auszeichnen, gehört nicht hierher.

---

[1]) Foucault, Mondes. T. XI, p. 620. 1866*; Carl, Repert. Bd. I, S. 288. 1866*. — [2]) Serrin, Mondes. T. XI, p. 666; Carl, Repert. Bd. III, S. 52. 1867*.

Auch zwischen Quecksilberelektroden kann man nach Way [1]) den ...chtbogen dauernd herstellen, indem man aus einem Trichter durch ein ...emlich enges Glasrohr Quecksilber in ein weiteres, mit Quecksilber ge...lltes Gefäss ausfliessen lässt und das letztere, sowie das Quecksilber ...ı Trichter mit den Elektroden der Säule verbindet. Der Quecksilber...rahl im Glasrohr zerstäubt, und es bildet sich an seiner Stelle ein hel...r Lichtbogen. Das Glasrohr erhitzt sich dabei so stark, dass sich keine ...ıecksilbertropfen auf demselben condensiren. Das Licht des Bogens ...t sehr bläulich; sein Spectrum zeigt wenig rothe, viel blaue Strahlen ...ıd namentlich helle Linien in der Nähe der Fraunhofer'schen Linie *H*.

706 Stellt man in dem §. 704 beschriebenen Apparat zwei Spitzen von ...etall oder Coakskohle auf eine kleine Entfernung einander gegenüber, ... entsteht selbst bei Anwendung starker Säulen (50 bis 60 Bunsen'...hen Elementen) kein Lichtbogen, wenn sich die Spitzen nicht unmittel...ır berühren. Nach der Berührung kann man sie dann ein Ende von ...nander entfernen, ohne den gebildeten Lichtbogen zu unterbrechen. Es ...uss also, ähnlich wie bei der Erzeugung des Oeffnungsfunkens, erst eine ...aterielle Verbindung der Leiter an ihrer Trennungsstelle stattgefunden ...ben, damit ein Uebergang der Elektricität ermöglicht wird. Indess ...nn diese Verbindung nach Herschel [2]) auch dadurch hervorgebracht ...erden, dass man zwischen den in einiger Entfernung von einander auf...stellten und mit den Polen der Säule verbundenen Spitzen den Ent...lungsfunken einer Leydener Flasche überschlagen lässt. Durch diesen ...ınken wird glühende Materie zwischen beiden Spitzen hinüber geführt, ...lche die Leitung und Entstehung des Lichtbogens vermittelt.

707 Unterbricht man den Strom einer Säule von 50 Grove'schen Ele...mten, welcher zur Herstellung eines Lichtbogens dient, auf nicht län...re Zeit als $^1/_{20}$ bis $^1/_{25}$ Secunde, so tritt bei wiederholter Schliessung ...r Lichtbogen wieder hervor, selbst wenn der Abstand der Kohlenspitzen ...va 3^{mm} beträgt [3]). In ähnlicher Weise entsteht auch ein Lichtbogen bei ...ıwendung schnell die Richtung wechselnder Ströme einer Magnetelek...sirmaschine, wo ebenfalls zwischen je zwei Strömen eine kurze Unter...echung eintritt. In einem rotirenden Spiegel erscheint dann der Licht...gen in einzelne Bilder zerlegt und nicht mehr continuirlich [4]).

Auch wenn man den Lichtbogen zwischen zwei Eisenspitzen herstellt ...d dieselben magnetisirt, indem man sie mit dickem übersponnenen ...ıpferdrath umwickelt und einen Strom hindurchleitet, hört durch die

---

[1]) Way u. Gladstone, Phil. Mag. [3] Vol. XX, p. 249. 1860*. — [2]) Her...ıel, Annals of Electr. T. III, p. 507; Pogg. Ann. Bd. XLIX, S. 122. 1840*; auch ...niell, Phil. Trans. 1839. [1] p. 93*; Pogg. Ann. Bd. LX, S. 381*. — [3]) Wart...nn, Archives T. XXXVI, p. 325. 1857*; auch Le Roux, Compt. rend. T. LXV, ... 1149. 1867*. — [4]) Vergl. Jamin und Roger, Compt. rend. T. LXVI, p. 37. ...68*.

dabei erfolgende seitliche Ablenkung häufig der Bogen auf. Er stellt sich aber oft nach schnell darauf stattfindender Oeffnung des magnetisirenden Stromes wieder ein, wenn die Spitzen noch heiss genug sind[1]).

708 Hat man die Elektroden, zwischen denen ein Lichtbogen entstehen soll, mit einander in Berührung gebracht und entfernt sie sodann von einander, so ist es zuweilen bei sehr kleinen Entfernungen schwer zu entscheiden, ob sich die Elektroden noch an einzelnen kleinen Stellen berühren, die ins Glühen gerathen sind, oder wirklich bei völliger Trennung derselben ein Lichtbogen gebildet ist. Nach **Edlund**[2]) kann man hierüber entscheiden, indem man in den einen, von der Säule zur einen Elektrode des Lichtbogens führenden Drath eine Wippe einfügt, die zuerst die Verbindung zur Elektrode direct herstellt und sodann, wenn die Lichterscheinung zwischen den Elektroden hergestellt ist, halb umgeschlagen wird, so dass die Verbindung gelöst wird. Ist dann die Lichterscheinung gänzlich erloschen, so wird die Wippe weiter umgeschlagen, wodurch man die Verbindung der Elektrode mit dem Säulenpol durch eine Nebenleitung herstellt, die einen strommessenden Apparat, eine Tangentenbussole enthält. Zeigt dieser jetzt keinen Ausschlag, so waren die Elektroden völlig getrennt und es war ein wirklicher Lichtbogen erschienen; zeigt sie einen solchen, so hatten sich die Elektroden noch berührt.

Durch solche Versuche ergiebt sich, dass die mit den Elektroden verbundene Säule ein bestimmtes Minimum von elektromotorischer Kraft besitzen muss, damit überhaupt ein Lichtbogen zwischen den durch eine Luftschicht von einander getrennten Elektroden entstehen kann.

Bei Elektroden von harter Kohle würde eine Säule von etwa 25, bei Elektroden von Messing-Kupfer von etwa 20, bei Silber von etwa 12 Bunsen'schen Elementen zur dauernden Herstellung des Lichtbogens genügen. — Die Zahl der Elemente der Säule, also ihre elektromotorische Kraft kann etwas geringer sein, wenn die Elektroden die für Bildung des Lichtbogens geeignetste Form besitzen, etwa indem sie schon vorher zur Herstellung eines solchen gedient haben.

Man könnte hiernach vermuthen, dass der Lichtbogen aus einer grossen Anzahl sehr schnell hinter einander folgender einzelner disruptiver Entladungen bestände, indem die freie Spannung an den Elektroden einen gewissen Werth erreichen müsste, bis eine Ueberführung von Materie und mit ihr ein Uebergang einer bestimmten Elektricitätsmenge, die die Materie zum Glühen bringt, im Lichtbogen stattfände. Diese freie Spannung müsste dann durch die elektromotorische Kraft der Säule hergestellt werden können. Indess erscheint das auf eine entfernte Wand durch eine Linse und einen rotirenden Spiegel projicirte Bild des Licht-

---

1) De la Rive, Phil. Trans. 1847. Vol. I, p. 17. Pogg. Ann. Bd. LXXVI, S. 280*. — 2) Edlund, Pogg. Ann. Bd. CXXXIII, S. 353. 1867*.

ogens als ein völlig gleichmässig erleuchtetes Band, so dass keine Unterrechungen der Entladung wahrzunehmen sind, sobald dieselbe einmal urch den Lichtbogen vermittelt wird.

709 Stellt man den Lichtbogen zwischen Kohlenspitzen in dem oben behriebenen Apparat dar, so findet man bald das Innere desselben mit leinen Kohlentheilchen bedeckt, die sich von den Spitzen entfernt haben. urch dieses Fortreissen der Theile der Elektroden wird ihre Masse verindert, und zwar geschieht dasselbe, gleichviel, ob der Lichtbogen im fterfüllten oder luftleeren Raume dargestellt wird. Der Verlust der asse rührt somit nicht allein von der durch die hohe Temperatur bengten Verbrennung der Kohlenspitzen her, sondern die Erzeugung des ichtbogens ist durch eine Bewegung der Theilchen der Elektroden bengt.

Tränkt man die Kohlen mit flüchtigen Substanzen, so wird die Bilung des Lichtbogens erleichtert, und seine Länge bei Anwendung derlben Säule vergrössert. So fand Casselmann[1]) die Länge des Lichtgens zwischen:

	Millimeter.	Intensität des Stromes.
Rohen Kohlenspitzen	4,5	65,3
Kohle getränkt mit Borsäure	5,0	60,9
„ „ „ Zinkchlorid	5,0	64,1
„ „ „ salpetersaurem Kupferoxyd	6,0	70,0
„ „ „ salpeters. Strontian .	6,75	83,9
„ „ „ Kalihydrat	8	78,0.

Aus demselben Grunde entsteht der Lichtbogen zwischen Platinäthen erst bei stärkerer Intensität des Stromes als zwischen zwei Elekden von zusammengepresstem Platinschwamm, und ist bei gleicher tensität der Ströme zwischen jenen kürzer als zwischen letzteren[2]).

Bei Herstellung des Lichtbogens zwischen Spitzen anderer Metalle igt sich derselbe Einfluss der leichteren Zertheilbarkeit bei höherer mperatur, mag sie durch Verflüchtigung oder durch Schmelzung der etalle bedingt sein. Man kann daher die Metalle in folgender Reihe nach r abnehmenden Helligkeit und Länge des Lichtbogens zwischen ihnen der Luft) ordnen:

Kalium, Natrium, Zink, Quecksilber, Eisen, Zinn, Blei, Antimon, ismuth, Kupfer, Silber, Gold, Platin[3]).

Beim Erhitzen der Elektroden (z. B. von Platin) durch eine Wein-

---

1) Casselmann, Pogg. Ann. Bd. LXIII, S. 576. 1841*. — 2) De la Rive, Arives T. I, p. 262; Pogg. Ann. Bd. LIV, S. 56. 1841*. — 3) Grove, Phil. Mag. XVI, p. 480. 1840*.

geistlampe wird ihre Zertheilung gleichfalls erleichtert und der Lichtbogen kann länger erhalten werden [1]).

710 Bei genauer Betrachtung des Lichtbogens erkennt man in demselben zwei wesentlich verschiedene Theile. Zuerst einen inneren sehr hell leuchtenden Kern von mehr cylindrischer Form, dessen Enden die beiden Elektroden berühren, und dann eine sphäroidische, weniger leuchtende Hülle, die je nach der Natur der Elektroden und des umgebenden Gases verschieden gefärbt ist.

Man sieht diese beiden Theile sehr gut, wenn man zwischen die als Elektroden dienenden Kohlenspitzen ein Platinblech normal zu ihrer Verbindungslinie stellt und die Erzeugung des Bogens durch den Schlag einer Leydener Flasche einleitet. Die Platinplatte schmilzt in der Mitte, und glühende Kügelchen Platin fliegen zu den Kohlenspitzen, und Kohle von diesen zur Platinplatte. Die so übergeführten Theile sind dann von der dünnen wenig leuchtenden Hülle umgeben [2]).

Stellt man den Lichtbogen zwischen zwei Spitzen in Flüssigkeiten dar, so verschwindet jene Hülle.

Der Lichtbogen ist in der Luft durch den aufsteigenden Luftstrom gewöhnlich nach oben gebogen, sonst nimmt er auch unter dem Einfluss des Erdmagnetismus besondere Krümmungen an (siehe im Capitel Elektromagnetismus). Zugleich wechselt die Stellung des Lichtbogens sehr, wenn die Elektroden bald hier, bald dort mehr aufgezehrt werden. Es ist dies bei Anwendung des elektrischen Lichtes oft störend. Wird ein langsamer Strom Sauerstoffgas auf die Kohlen geleitet, so brennen die Kohlen schneller auf der Seite ab, von der das Sauerstoffgas hinzutritt; sie werden dadurch einseitig excentrisch zugespitzt und der Lichtbogen oscillirt dann nicht so viel von einer zur anderen Seite [3]).

711 Erzeugt man den Lichtbogen zwischen Kohlenspitzen im lufterfüllten Raum und stellt vor denselben eine Linse, durch welche das Bild des Lichtbogens auf eine gegenüberstehende weisse Wand projicirt wird, so zeichnen sich die an den Enden weiss glühenden Elektroden sehr deutlich von dem weniger hellen Lichtbogen selbst ab. Es reissen sich Kohlentheilchen von der positiven Elektrode ab und fliegen zur negativen hin. Die positive Spitze erhält dadurch bald eine kraterartige Vertiefung. Um die negative Spitze dagegen lagern sich häufig die Kohlentheile in Knöpfchen an, welche unter dem Mikroskop völlig abgerundete Kanten zeigen, so dass die Kohle im geschmolzenen oder doch erweichten Zustande sich an die Spitze gelegt hat. — Dies Phänomen ist

[1]) De la Rive. — [2]) De la Rive, Archives T. I, p. 262; Phil. Trans. 1847, p. 31*; Pogg. Ann. Bd. LIV, S. 56. 1841*; Bd. LX, S. 385* u. Bd. LXXVI, S. 270*; auch Traité T. II, p. 229 u. flgde.* — [3]) Le Roux, Compt. rend. T. LXVI, p. 42 1868*.

zuerst von Silliman in ganz gleicher Weise zwischen einer positiven Spitze von Reissblei und einer negativen von Kohle beobachtet worden.

Der Uebergang der Materie in der Richtung des positiven Stromes lässt sich sehr gut nachweisen, wenn man als positive Elektrode Platinschwamm oder pulverförmiges (durch Reduction von Kupferoxyd mittelst Wasserstoff erhaltenes) Kupfer verwendet [1]).

Bedient man sich einer Spitze von Platin als positive, einer Platinplatte als negative Elektrode, so bilden sich auf letzterer bläuliche kreisförmige Flecke, welche durch die auf ihr abgelagerten, von der positiven Spitze kommenden Theilchen gebildet sind, und den Nobili'schen Farbenringen verglichen werden können. Stellt man die Verbindung umgekehrt her, so zeigt die Platte nach dem Uebergang des Lichtbogens in Folge der Losreissung ihrer Theilchen regelmässige Vertiefungen. Die Platte darf nicht zu dünn sein, damit sie nicht durchlöchert wird. In Wasserstoff entstehen keine farbigen Flecke, weshalb nach de la Rive (l. c.) dieselben von einer oberflächlichen Oxydation des Platins (?) herrühren sollen. In verdünnter Luft werden die Flecke grösser.

712 Da in den beschriebenen Fällen die beiden Elektroden verschiedenen Antheil an der Bildung des Lichtbogens nehmen, so ändert sich auch seine Länge je nach der Gestalt und dem Stoff der einen oder anderen. Der Lichtbogen zwischen zwei Spitzen von heterogenem Stoff wird stets länger, wenn die leichter zertheilbare Spitze als positive Elektrode dient; ebenso wenn die positive Spitze sich vertical über der negativen befindet, als im umgekehrten Fall, da hierbei jene Spitze heisser wird. Aus demselben Grunde ist der Lichtbogen zwischen einer Spitze und einer Platte doppelt so lang, wenn die Platte als positive Elektrode dient, da sie der fortbewegten Materie dann mehr Ausgangspunkte darbietet [2]).

Wendet man eine positive Spitze von Silber, eine negative von Kohle an, so entsteht leicht ein langer Lichtbogen und das Silber schmilzt. Bei umgekehrter Verbindung zerfällt dagegen der Bogen sehr bald [3]).

Zwischen einer verticalen Spitze von Platin und einer Quecksilberfläche bildet sich ein sehr heller, von weissen Dämpfen umgebener Lichtbogen. Ist die Spitze positiv, so bildet das Quecksilber unter derselben eine Vertiefung. Ist sie negativ, so hebt sich das Quecksilber zu ihr empor und geräth dabei in sehr lebhafte Schwankungen.

713 Die Intensität des Stromes ist gleichfalls grösser, wenn der Strom von einer positiven Elektrode von Zink, Quecksilber und anderen oxydirbaren oder leicht schmelzbaren Metallen zu einer Platinspitze übergeht, als umgekehrt. Im Vacuo, in Wasserstoff und Stickstoff ist dieser Unterschied nicht so hervortretend [4]).

---

[1]) De la Rive, l. c. — [2]) Despretz, Compt. rend. T. XXX, p. 367; de la Rive, l. c. — [3]) Fizeau und Foucault, Ann. de Chim. et de Phys. [3] T. XI, p. 382. 1844*; Pogg. Ann. Bd. LXIII, S. 474*. — [4]) Grove, Phil. Mag. Bd. XVI, p. 478. 1840*.

Entfernt man die Spitzen so weit von einander, bis der Lichtbogen aufhört, so ist dann im Momente des Aufhörens die Intensität des Stromes jedesmal dieselbe, welches auch die Länge des Bogens bei verschiedenem Stoffe der Spitzen sein mag [1]).

Bemerkenswerth wäre es, wenn weitere Beobachtungen es bestätigten, dass, wie Grove (l. c.) gefunden, eine positive Elektrode von Zink, die man so gross genommen, dass sie für sich durch die Hitze des Lichtbogens nicht abschmelzen und fortbrennen kann, bei der Darstellung des Lichtbogens in einem abgeschlossenen Raume voll Luft eine Sauerstoffmenge absorbirt und einen Gewichtsverlust an Zink erleidet, welcher dem Wasser äquivalent wäre, welches in einem gleichzeitig in den Stromkreis eingefügten Voltameter zersetzt würde. Bei 40 Versuchen von Grove verhielt sich nämlich die vom Zink absorbirte und im Voltameter entwickelte Sauerstoffmenge im Mittel wie 1,17 : 1. Entsprechend soll sich im Wasserstoffgas kein continuirlicher Lichtbogen bilden, ausser bei Anwendung von Kohlenelektroden, wo sich dann Kohlenwasserstoff erzeugt. — Es wäre demnach die Erscheinung des Lichtbogens auf das Innigste mit den elektrolytischen Processen verknüpft; eine Vermuthung, die jedenfalls noch einer gründlichen Bestätigung bedarf.

714 Völlig verschwindend ist indess der Einfluss der Gestalt und des Stoffes der negativen Elektrode nicht, da auch sie zur Bildung des Lichtbogens Stoff hergiebt. Als van Breda [2]) im luftleeren Raume zwei mit den Polen der Säule verbundene Elektroden einander gegenüberstellte und den Lichtbogen durch den Schlag einer Leydener Flasche einleitete, ergaben sich folgende Gewichtsverluste der Elektroden in Milligrammen:

+ Elektrode.	— Elektrode.	Verlust der + Elektrode.	Verlust der — Elektrode.
Eisenkugel	Eisenkugel	309	55
Eisenkugel	Coaksspitze	32	5 (mit Eisen bedeckt)
Coaksspitze	Eisenkugel	25	30
Kupferplatte . . .	Kupferspitze . . .	— 22	„
Kupferspitze . . .	Kupferplatte . . .	„	— 30

Die negativen Vorzeichen bedeuten eine Vermehrung des Gewichtes der Elektrode. — Wurde eine Eisenplatte zwischen zwei Kupferkugeln isolirt hingestellt, so hatte die positive Kugel sich mit Eisen belegt und 65 Milligramm gewonnen. Die ebenso mit Eisen belegte negative Kugel wog 360 Milligramm mehr, als vor dem Versuch. Die Eisenplatte hatte 327 Milligramm an Gewicht verloren und hatte sich ein wenig mit Kupfer belegt.

---

[1]) De la Rive, l. c. — [2]) Van Breda, Compt. rend. T. XXIII, p. 462. 1846*; Pogg. Ann. Bd. LXX, p. 326*.

Auch wenn als positive Elektrode die harte Rinde eines aus Steinkohlenpulver gebrannten Kohlencylinders, als negative der innere weiche Kern desselben benutzt wurde, verlor die negative Elektrode mehr an Gewicht, als die positive [1]).

Auch Matteucci (l. c.) hat ähnliche Resultate erhalten. Bei Metallspitzen (Kupfer, Silber, Messing) sollte die negative Spitze nach Fortschaffung der auf ihr gebildeten Oxydschicht mehr an Gewicht verlieren, als die positive. Beim Eisen sollte hierbei der Gewichtsverlust beider Spitzen gleich sein.

Die Einwirkung des Stoffes der negativen Elektrode auf den Lichtbogen beobachtet man auch, wenn man einer positiven Platinplatte eine negative Spitze von Coaks oder von Platin gegenüberstellt. Im ersteren Falle erhält man einen von einzelnen leuchtenden Strahlen durchzogenen Lichtbogen, im letzteren nur einen gleichförmig leuchtenden Lichtkegel [2]).

Es bewegt sich im Lichtbogen also die Materie nicht nur nach einer Richtung. Dass im Allgemeinen, namentlich im luftleeren Raume, eine überwiegende Bewegung der Materie von der positiven Elektrode aus stattfindet, scheint dadurch bedingt zu sein, dass analog den Erscheinungen bei dem Funken die positive Elektrode sich stärker erwärmt und dadurch leichter zertheilt oder auch verbrennt.

Man kann sich leicht davon überzeugen, dass durch den Lichtbogen wirklich der Uebergang des galvanischen Stromes vermittelt wird. Senkt man zwei mit dem Galvanometer verbundene, bis auf ihre Spitzen in Glasröhren eingeschmolzene Platindräthe mit den Spitzen bis in den inneren Kern des Lichtbogens, so wird die Nadel des Galvanometers durch den vom Bogen abgezweigten Strom abgelenkt [3]). 715

Dass sich auch sonst die fein vertheilte Materie des Lichtbogens wie ein anderer Leiter verhält, zeigt die Verminderung der Intensität des Stromes bei Entfernung der Elektroden von einander, zwischen denen der Lichtbogen übergeht. So schaltete Matteucci l. c. in den Kreis einer Säule von 60 Grove'schen Elementen ein Voltameter zugleich mit dem Apparat zur Erzeugung des Lichtbogens ein. In einer Minute wurde im Voltameter folgende Menge Knallgas entwickelt:

Natur der Spitzen.	Länge des Bogens.	Knallgas. C.C.
Kohle	2 Millim.	57
"	3 "	44
"	4 "	38
Silber	3 "	60
"	6 "	46

[1]) Maas, Institut. Vol. XVII, p. 46. 1849*. — [2]) De la Rive, l. c. — [3]) Matteucci, Compt. rend. T. XXX, p. 201. 1850; Ann. de Chim. et de Phys. [3] T. XXXII, p. 350. 1851*; Krönig's Journ. Bd. III, S. 50*.

Natur der Spitzen.	Länge des Bogens.	Knallgas. C. C.
Kupfer	3 Millim. . . .	23
Messing	3 " . . .	26
Eisen	3 " . . .	27
Coaks	3 " . . .	29
Zink	3 " . . .	35
Zinn	3 " . . .	45
Bei directer Berührung der Elektroden . .		46

Eine genauere Berechnung des Widerstandes des Lichtbogens lässt sich aus diesen Zahlen nicht gut ableiten, nur sieht man wiederum den Einfluss der leichten Zertheilbarkeit der Elektroden auf die Länge des Bogens bei gleicher Intensität der Ströme. — In der Luft ist der Lichtbogen heisser, da dann die ihn bildenden Substanzen verbrennen. Er leitet dann besser, als in Wasserstoff und im luftleeren Raume.

716 Im Lichtbogen wird durch den galvanischen Strom eine doppelte Arbeit geleistet; erstens die Erwärmung seiner einzelnen Theilchen zum Weissglühen, sodann die mechanische Zerstäubung der Materie, welche letztere Arbeit einer gewissen Wärmemenge äquivalent ist. Eine beiden Leistungen zusammen entsprechende Wärmemenge wird also aus dem übrigen Schliessungskreise verschwinden und der Lichtbogen dem Durchgang des Stromes, dessen Intensität I sei, einen solchen Widerstand r darbieten, so dass der Werth $I^2 r$ letzterer Wärmemenge entspricht.

Diesen Gesammtwiderstand hat Edlund[1]) gemessen. In die Kohlenhalter einer Foucault'schen Lampe wurden verschiedene Polspitzen gesteckt und in verschiedenen durch die Hand zu regulirenden Entfernungen eingestellt. Durch die Spitzen wurde der Strom einer Bunsen'schen Säule bis zu 76 Elementen geleitet und die Länge des Lichtbogens an seinem auf einer Scala projicirten, 28mal vergrösserten Bilde gemessen. In den Stromkreis war ein Rheostat eingeschaltet, bestehend aus einem mit Kupfervitriollösung gefüllten parallelepipedischen Kasten von 148^{mm} im Quadrat Querschnitt, in welchem zwei Kupferbleche von der Breite des Kastens in verschiedene messbare Entfernungen von einander gebracht werden konnten. Zuerst wurden die Polspitzen direct an einander geschoben und sodann nach der Methode 1) §. 180 unter Einschaltung zweier Rheostatenlängen der unveränderliche Widerstand R der Leitung bestimmt. Sodann wurde der Lichtbogen in verschiedener Länge $l = 1$ bis $6 \times 0{,}4^{mm}$ erzeugt und die Stromintensität I abgelesen, darauf wurden die Kohlenspitzen an einander geschoben und durch Einschaltung einer Rheostatenlänge r, deren Widerstand dem des Lichtbogens gleich war, der Strom auf dieselbe Intensität gebracht. Der

---

[1]) Edlund, Pogg. Ann. Bd. CXXXI, S. 586. 1867*.

Werth RI entsprach dann zugleich der elektromotorischen Kraft E der angewandten Säule. So ergab sich u. A.

I. Kohlenelektroden.

1) Säule von 76 Elementen.			2) 79 Elm.	24 Elm.
$I = 1{,}238$	$I = 1{,}0176$	$I = 0{,}6661$	$I = 1{,}114$	$I = 0{,}943$
$R = 12{,}88$	$R = 25{,}2$	$R = 34{,}8$	—	—
r	r	r	r	r
7,6	—	—	—	—
7,3	10,4	—	7,8	—
7,1	9,8	16,66	7,2	9,8
6,9	9,2	14,76	6,6	8,4
$r = 6{,}7 + 0{,}2\,l$	$r = 8{,}6 + 0{,}6\,l$	$r = 12{,}86 + 1{,}9\,l$	$r = 6 + 0{,}6\,l$	$r = 7{,}2 + 1{,}2\,l$
$aI = 8{,}3$	$aI = 8{,}7$	$aI = 8{,}6$	$aI = 6{,}68$	$aI = 6{,}79$

II. Kupferelektroden.

3) 76 Elm. $E = 20{,}8$.	56 Elm. $E = 14{,}5$.
$I = 1{,}327$	$I = 0{,}983$
$R = 11{,}5$	$R = 8{,}48$
r	r
4,2	6,2
4,0	5,9
—	—
3,8	5,6
3,6	—
$r = 3{,}4 + 0{,}14\,l$	$r = 5{,}3 + 0{,}15\,l$
$aI = 4{,}5$	$aI = 5{,}2$

Als Einheit der elektromotorischen Kraft E ist hier eine solche gewählt, die für den der Rheostatenlänge Eins gleichen Widerstand einen Strom von der Intensität $I = 1$ giebt. Es lässt sich also der Widerstand r des Lichtbogens durch eine Formel $r = a + bl$ ausdrücken, wo a und b Constanten sind. Derselbe setzt sich also aus einem von seiner Länge unabhängigen, mit der Intensität des Stromes annähernd umgekehrt proportionalen Theil a und einem zweiten viel kleineren Theil bl zusammen, der der Länge des Lichtbogens proportional ist und mit wachsender Stromintensität viel schneller abnimmt, als

erstere. Von der elektromotorischen Kraft der angewandten Säule ist nach den Versuchsreihen 2 und 3, wie zu erwarten, der Widerstand des Lichtbogens unter sonst gleichen Verhältnissen unabhängig. Bei Anwendung der leichter zerstäubenden und leichter schmelzenden Kupferelektroden ist der Widerstand a viel geringer, als bei den Kohlenelektroden. Bei schwächerer Stromintensität nimmt der Werth aI allmählich ab. Der constante Theil des Widerstandes a dürfte der mechanischen Arbeit beim Zerstäuben der Elektroden entsprechen; er würde mit der wachsenden Stromintensität abnehmen, da mit derselben die Temperatur der Elektroden somit die zur Loslösung ihrer Theilchen erforderliche Arbeit abnimmt. Der zweite Theil wäre dann der Widerstand des gebildeten Lichtbogens selbst, der in demselben Sinn, wie der Widerstand eines Drathes, der Länge proportional wäre und mit Erhöhung der Temperatur und Vermehrung der Theilchen des Lichtbogens bei steigender Stromintensität schnell abnähme (vergl. die Note zu §. 717).

717 Da der Widerstand des Lichtbogens nach den mitgetheilten Versuchen im Verhältniss zu den sonstigen Widerständen der die Pole der verwendeten Säule verbindenden Leitung sehr bedeutend ist, so muss auch der Abfall der freien Elektricitäten zwischen seinen Elektroden ebenfalls ein höchst bedeutender sein, während er zwischen den Polen der Säule und den Elektroden des Lichtbogens nur gering ist. Wir werden daher an den letzteren eine nur wenig geringere freie Spannung finden, als an den Polen der Säule selbst. Löst man daher plötzlich die Elektroden von der Verbindung mit der Säule und verbindet sie mit einem Galvanometer, so werden die Spannungen nicht allein in dem vielleicht noch einen Augenblick fortbestehenden schlecht leitenden Lichtbogen, sondern überwiegend rückwärts durch das Galvanometer einen Strom bedingen und die Nadel desselben ablenken. Aehnliche messende Versuche hat Edlund[1]) angestellt. Zuerst war die eine (positive) Elektrode mit dem einen Pol einer Säule und zugleich mit dem einen Ende des Multiplicators eines Spiegelgalvanometers verbunden. Durch eine Wippe, welche in Quecksilbernäpfe eintauchte, deren Oberflächen der sicheren Unterbrechung wegen mit Oel bedeckt waren, konnte die andere (negative) Elektrode des Lichtbogens abwechselnd mit dem anderen Pol der Säule und dem anderen Ende des Multiplicators verbunden werden. Der Wechsel der Verbindung geschah stets in gleicher Weise durch ein fallendes Gewicht in weniger als $^1/_{80}$ Secunde; indess war durch Versuche bewiesen, dass hierbei der Strom der Säule niemals direct den Multiplicator durchfloss. Bei Anwendung von 26 Bunsen'schen Elementen und dem §. 716 beschriebenen Rheostaten betrug z. B. hierbei der Ausschlag am Galvanometer 40 Scalentheile. Wurde in den Schliessungskreis des letzteren ein Neusilberdrath von dem Widerstand ϱ (18,8 Fuss) ein-

[1]) Edlund, Pogg. Ann. Bd. CXXXIV, S. 280. 1868*.

gefügt, so ergab sich bei gleichem Verfahren der Ausschlag 34 Scalentheile. Ist also der Widerstand des Lichtbogens und des Multiplicators zusammen r, die Spannung an den Elektroden des Bogens E_1, so ist

$$\frac{E_1}{r} : \frac{E_1}{r + \varrho} = 34 : 40; \; r = 5,67\,\varrho.$$

Bei einem anderen Versuch wurde mittelst einer Säule von nahezu derselben elektromotorischen Kraft E (30 Elemente) der Lichtbogen hergestellt und dann durch eine Wippe ebenso schnell wie vorher in die Leitung der Multiplicator eingefügt. Bei dem Umschlagen der Wippe erlosch der Lichtbogen und das Galvanometer gab einen Ausschlag von 64 Scalentheilen, der einem Strom von der Intensität $\frac{E - E_1}{R + r}$ entsprach, wo R der Widerstand der Säule gleich 1,7 ϱ gefunden wurde. So ist

$$\frac{E_1}{r} : \frac{E - E_1}{R + r} = \frac{E_1}{5,67\,\varrho} : \frac{E - E_1}{(1,4 + 5,67)\,\varrho} = 40 : 64$$

also $E_1 = 0,32\,E$ oder die Spannungsdifferenz an den Elektroden des Lichtbogens gleich der elektromotorischen Kraft von etwa 9,7 Bunsen'schen Elementen. Bei anderen Versuchen mit mehr Elementen stieg dieselbe bis zu der Kraft von 15 Elementen. Bei Erhitzung der einen oder anderen Elektrode des Lichtbogens durch einen mit einem Blasebalg angeblasenen Gasbrenner ergab sich stets bei den zuerst erwähnten Versuchen der Ausschlag am Galvanometer grösser, wenn die negative, also kältere Elektrode erhitzt wurde, da hierdurch die Zerstäubung dieser Elektrode erleichtert, mithin der Widerstand des Lichtbogens und der Abfall der Spannung in demselben vermindert wurde. Da die positive Elektrode ohnehin schon eine sehr hohe Temperatur hat, die von der des Gasbrenners nicht so sehr verschieden ist, als die der negativen Elektrode, so kann die Erhitzung derselben nur von geringerem Einfluss sein [1]).

---

[1]) Edlund (Pogg. Ann. Bd. CXXXIII, S. 353. 1867*.) fasst diese Verhältnisse anders auf. Er nimmt an, dass an Stelle des der Stromintensität I umgekehrt proportionalen Widerstandes a (§. 716) in dem Lichtbogen in Folge der mechanischen Arbeit bei der Zerstäubung der Polflächen eine besondere von der Stromintensität unabhängige elektromotorische Kraft E_1 aufträte, die durch die vorhergehenden Versuche nachgewiesen wäre. In der That führen, ähnlich wie bei der Ersetzung des Uebergangswiderstandes durch die Polarisation, beide Betrachtungen zu demselben Resultat, denn nach beiden wäre

$$1) \; I = \frac{E}{R + a + bl} \qquad 2) \; I = \frac{E - E_1}{R + bl}.$$

Beide Formeln werden identisch, wenn $E_1 = aI$. Da nun annähernd $a = \frac{const}{I}$ ist, so wäre $E_1 = const$, also von I unabhängig. Nach den ersten Reihen (§. 716) würde sich E_1 etwa für Kohlenelektroden gleich 0,33 der elektromotorischen Kraft einer Bunsen'schen Säule von 76 Elementen, nach der letzten Reihe für die Kupferelektroden etwa gleich 0,27 der Kraft der Bunsen'schen Säule von 79 Elementen stellen, also höchst bedeutend sein. Da die Lichtbogen indess schon bei schwächeren elektromotorischen Kräften der Säule als den aus obigen Versuchen berechneten elektromotori-

Zugleich zeigt dieser Versuch, dass wenn etwa thermoelektrische Erregungen zwischen den Kohlenspitzen in Folge ihrer ungleichen Erhitzung eintreten, diese doch die hier beobachteten Ströme nicht wesentlich bedingen, da letztere bei Verminderung der Temperaturungleichheit stärker werden.

718 Stellt man den Lichtbogen zwischen zwei Dräthen aus gleichem Metall, z. B. Platin, her, so erglüht die positive Spitze besonders lebhaft. Verbindet man in ähnlicher Weise zwei Kupferdräthe mit den Polen einer sehr starken Säule (50 bis 60 Bunsen'schen Elementen), legt sie über Kreuz und entfernt sie dann ein wenig von einander, so bildet sich zwischen ihnen ein kleiner Lichtbogen und beide Dräthe werden glühend. Während indess der negative Drath nur so weit glüht, als ihn der Strom durchfliesst, erstreckt sich beim positiven Drath das Glühen noch etwa 2 Centimeter über den Kreuzungspunkt hinaus [1]).

Dasselbe Verhältniss tritt noch stärker hervor, wenn man den Lichtbogen zwischen einer Platte und einer Spitze darstellt. Ist die Spitze die positive Elektrode, so erglüht sie in der ganzen Länge, ist sie negativ, nur am vordersten Ende. Bei zwei Spitzen aus verschiedenem Metall muss man noch auf die Leitungsfähigkeit Rücksicht nehmen, indem, abgesehen von der verschiedenen Erwärmung durch den Strom, stets die schlechter leitende Spitze heisser wird [2]).

Auch wenn man als positive Elektrode Quecksilber, als negative einen darüber stehenden Drath benutzt, bildet sich nur ein kleiner Funken, dagegen aber eine lebhafte Verdunstung des Quecksilbers. Ist der Drath dagegen positiv, so geräth er am Quecksilber in lebhaftes Glühen und schmilzt daselbst zu einer Kugel [3]). — Ersetzt man das Quecksilber

---

schen Kräften $E_1 = aI$ entstehen, so nimmt Edlund an, dass ähnlich wie bei der Polarisation, die elektromotorische Kraft des Lichtbogens mit abnehmender Stromstärke abnähme.

Die rein mechanische Wirkung des Zerstäubens der Elektroden, welche je nach der Cohäsion derselben die eine oder die andere stärker treffen kann, dürfte indess noch nicht die Annahme einer einseitig gerichteten elektromotorischen Gegenkraft bedingen; sie liesse sich völlig in einer gewissen Anzahl von Wärmeeinheiten ausdrücken, die wiederum einem zu dem Schliessungskreise hinzuzufügenden Widerstand a entsprächen. — Eine ähnliche Ansicht über die elektromotorische Kraft des Lichtbogens wie im Text hat neuerdings auch v. Bezold (Pogg. Ann. Bd. CXL, S. 552. 1870*.) ausgesprochen, indem er annimmt, dass sich, wie bei der Funkenentladung der Elektrisirmaschine, stets erst die Elektroden bis zum Ueberspringen eines Funkens mit einer der elektromotorischen Kraft der Kette gleichen Spannung laden, dass ein Uebergang stattfindet, u. s. f. — Indess selbst wenn der Uebergang der Elektricitäten im Lichtbogen continuirlich ist — im rotirenden Spiegel konnte ich keine Trennung der Bilder eines durch den Lichtbogen erleuchteten Spaltes beobachten — würde die im Text gegebene Erklärung die vermeintliche elektromotorische Kraft des Lichtbogens begründen. Es wäre also noch nachzuweisen, dass ansserdem noch eine besondere elektromotorische Kraft in demselben existirte. —

[1]) Gassiot, Phil. Mag. [3] T. XIII, p. 436. 1838*; Pogg. Ann. Bd. XLVI, S. 330*; Walker, Transact. of the El. Soc., p. 65 und 71; Pogg. Ann. Bd. LV, S. 62. 1842*. — [2]) De la Rive, l. c. — [3]) Tyrtov, Pogg. Ann. Bd. LXX, S. 85. 1847*; van der Willigen, ibid. Bd. XCIII, S. 292. 1854*.

durch Platten von festen Metallen, oder durch geschmolzenes Zinn, Blei, so zeigt sich die letztere Erscheinung nicht so deutlich. Man kann diese Versuche bei einem dünnen Platindrath schon mit 6 Grove'schen Elementen anstellen.

Matteucci hat einige Versuche angestellt, um die Verschiedenheit der Erwärmung der Elektroden zu messen, indem er dieselben mit Wasser umgab und das Ansteigen seiner Temperatur beobachtete. Genauere Gesetze haben sich nicht ergeben, nur trat die bedeutendere Erwärmung der positiven Elektrode um so stärker hervor, je weiter die Elektroden von einander entfernt wurden. Im Wasserstoffgase sollte die ungleiche Erwärmung der Kohlenspitzen nicht hervortreten; wohl aber in Kohlensäure (bei welcher die Kohlenspitzen unter Bildung von Kohlenoxyd verbrennen würden). — Diese Unterschiede können einmal von der Verbrennung der Kohlenspitzen in einzelnen Gasen herrühren, dann auch von der starken Abkühlung, welche dieselben in anderen Gasen, z. B. im Wasserstoffgas, erfahren. — Ganz diesen Temperaturverhältnissen entsprechend war der Gewichtsverlust der positiven Spitze im Wasserstoff viel kleiner, als in der Luft, und fast gleich der der negativen.

Man könnte vermuthen, dass die ungleiche Erwärmung der beiden Elektroden des Lichtbogens dem Peltier'schen Phänomen entsprächen, indem an denselben der Strom aus den dichteren Elektroden in die dünnere Materie des Lichtbogens und umgekehrt überginge. Verbindet man die Elektroden des Lichtbogens nach dem Loslösen von der Säule schnell mit einem Galvanometer, so könnte der dann entstehende Strom dieser ungleichen Erwärmung seinen Ursprung verdanken [1]). Dass dem nicht allein so ist, haben wir schon §. 717 angegeben.

719 Die hohe Temperatur des Lichtbogens kann dazu dienen, schwer schmelzbare Körper zu verflüssigen. Schon Children [2]) brachte Titansäure, Uranoxyd, Wolframsäure, Ceroxyd, Molybdänsäure, Iridium in eine kleine Vertiefung einer mit dem einen Pol einer Säule verbundenen Kohle und legte darauf eine mit dem anderen Pol verbundene Kohle. Wolframsäure und Molybdänsäure schmolzen und verflüchtigten sich; Ceroxyd verflüchtigte sich; Uranoxyd, Titansäure schmolzen ohne Reduction. Iridium schmolz gleichfalls.

Bei Anwendung von 500 bis 600 Bunsen'schen Elementen hat Despretz [3]) bei der Darstellung des Lichtbogens im Vacuum die Kohlenspitzen verdunsten sehen, wie wenn Joddampf aus erhitztem Jod aufsteigt, und einen Absatz von schwarzem krystallinischem Pulver an den Glaswänden des Gefässes beobachtet. Wurde der Lichtbogen zwischen einer verticalen Kohlenspitze und einem darunter stehenden Graphittie-

---

1) Wild, Pogg. Ann. Bd. CXI, S. 624. 1860*. — 2) Children, Phil. Trans. 1815, T. II, p. 369*; Gilb. Ann. Bd. LII, S. 363*. — 3) Despretz, Compt. rend. T. XXVIII, p. 755; T. XXIX, p. 48. 545. 709. 1849*.

gel hergestellt, der kleine Kohlenstücke enthielt, so waren gleichfalls dieselben aneinander geschweisst und zu kleinen Kugeln vereint. Sie waren dabei stets in Graphit übergegangen.

Zwei Kohlen, deren eine am Ende zu einer Halbkugel abgerundet war, deren andere eine halbkugelförmige Höhlung besass, schweissten sich beim Aneinanderdrücken zusammen. Dünne Kohlencylinder von Gasretortenkohle, Zuckerkohle oder Graphit, welche die Elektroden verbanden, bogen sich oft S förmig.

Wurde der Lichtbogen zwischen zwei horizontalen Kohlenspitzen über verschiedene in einem Tiegel aus Zuckerkohle befindliche, schwer schmelzbare und schwer flüchtige Substanzen geleitet, so schmolzen und verdampften sie. Kiesel schmolz zu einer glasigen Kugel, die Glas ritzte, Bor ebenso. Titan (Stickstofftitan?) schmolz im Vacuo zu hellgelben Kugeln; ein Theil verdunstete und setzte sich in Gestalt einer braunen Haut an einer über den Tiegel gestellten Porzellanschale an.

In einem besonderen Fall wurden neben der Hitze des elektrischen Lichtbogens noch die durch eine Linse von 90 Centimeter Durchmesser concentrirten Wärmestrahlen der Sonne und ein Knallgasgebläse angewandt. Magnesia verflüchtigte sich in diesem concentrirten Feuer, Anthracit bog sich, und fast kein Körper schien bei der enorm hohen Temperatur der Schmelzung und Verflüchtigung zu widerstehen.

Wir fügen diesen Versuchen bei, dass Despretz[1]) die Funken eines kräftigen Inductionsapparates von Ruhmkorff einen Monat lang zwischen einem Bündel von 12 Platindräthen und einem Kohlencylinder im luftleeren Raume überschlagen liess. An den Platindräthen hatten sich schwarze Octaëder mit abgestumpften Ecken und auch an ihren Spitzen einige sehr kleine weisse Octaëder abgesetzt, welche vielleicht künstliche Diamanten (?) darstellen sollten, obgleich nach einzelnen Andeutungen der natürlich vorkommende Diamant wohl auf nassem Wege entstanden zu sein scheint.

720 Wie die ungleiche Erwärmung der Elektroden im Lichtbogen, so sind auch die Lichterscheinungen an den Elektroden in demselben den entsprechenden bei dem Funken analog. Stellt man das Kohlenlicht zwischen Kohlenspitzen (z. B. in einer Duboscq'schen Lampe) dar, so erscheint stets zuerst ein weisses Licht an der negativen Elektrode. Bald nachher beginnt die positive Kohle zu erglühen, zu verbrennen und sich kraterförmig auszuhöhlen[2]). Ebenso erscheint der Lichtbogen zwischen zwei Kupferdräthen als eine bläuliche, die positive Elektrode umfassende Flamme, welche von einem auf dem negativen Drath ruhenden hellen Punkte ausgeht[3]).

---

[1]) Despretz, Compt. rend. T. XXXVII, p. 369. 1853*. — [2]) Moigno, Compt. rend. T. XXX, p. 359. 1850*; Pogg. Ann. Bd. LXXXI, p. 318*. — [3]) Van der Willigen, l. c.

Die Helligkeit des Lichtbogens ist sehr bedeutend, namentlich bei Anwendung von starken Säulen und von Kohlenspitzen als Elektroden. Bunsen fand dieselbe bei einer Batterie von 48 seiner Elemente und einer absoluten Stromintensität = 52,32 (s. Schlusscapitel), welcher Strom in einer Secunde 0,49 mg. Wasser zersetzt, mit seinem Photometer gleich der von 576 Stearinkerzen. Bei Tränken der Kohlen mit Glaubersalzlösung wurde die Lichtentwickelung mehr als verdoppelt [1]). Dabei ist das Licht an der positiven Elektrode mehr purpurfarben und bedeutend heller als an der negativen Elektrode.

Fizeau und Foucault [2]) verglichen die chemische Wirkung der Strahlen des Lichtbogens mit denen der Sonne. Sie bestimmten die Zeit, welche erforderlich war, um einer jodirten Daguerreotypplatte in einer auf den Lichtbogen oder die Sonne gerichteten Camera obscura gleiche Veränderungen zu ertheilen. Die Gläser der Camera erhielten verschiedene Blendungen. So ergab sich die

Chemische Intensität	des Sonnenlichtes	1000
„ „	des Lichtbogens von 46 Bunsen'schen Elementen	235
„ „	des Lichtbogens von 80 Bunsen'schen Elementen	238
„ „	des Bogens von 46 Bunsen'schen Elementen von 3facher Oberfläche	385
„ „	des Drummond'schen Lichtes	6,85

Das purpurblaue Licht der negativen Elektrode hat etwa nur das Drittel der Intensität des Lichtes an der positiven Elektrode.

Leider sind die Intensitäten der benutzten Ströme nicht direct gemessen. Ausserdem ist zu beachten, dass das Licht des Lichtbogens im Verhältniss wahrscheinlich sehr viel mehr wirksame chemische Strahlen enthält, als das Sonnenlicht.

Casselmann [3]) hat vermittelst des Bunsen'schen Photometers die Helligkeit des Lichtbogens mit der einer Stearinkerze als Einheit verglichen. Er fand (siehe die Tabelle a. f. S.): 721

---

1) Bunsen, Ann. de Chim. et de Phys. [3] T. VIII, S. 32. 1843*; Pogg. Ann. T. LX, p. 402*. — 2) Fizeau et Foucault, Ann. de Chim. et de Phys. [3] T. XI, p. 370*; Pogg. Ann. Bd. LXIII, S. 463*. — 3) Casselmann, Pogg. Ann. Bd. LXIII, S. 576. 1844*.

Natur der Spitzen.	Abstand der Spitzen in Millimetern.	Intensität	
		der Ströme.	des Lichtes.
Reine Kohle	sehr klein	90,5	92,3
	4,5	65,3	139,4
Kohle getränkt mit salpetersaurem Strontian	0,50	113,9	353,0
	6,75	83,9	274,0
Kohle mit Aetzkali	2,5	95,9	150,0
	8,0	78,0	75,1
Kohle mit Zinkchlorid	1,0	76,6	623,8
	5,0	64,1	159,0
Kohle mit Borax und Schwefelsäure	1,5	67,6	1171,3
	5,0	60,9	165,4
Kohle mit salpetersaurem Kupferoxyd	1,0	71,3	376,8
	6,0	70,0	163,5
Kohle mit Borsäure	7,5	39,6	197,8
		54,8	298,1
Kohle mit Borax	7,5	46,0	205,4
		47,6	241,3
Kohle mit schwefelsaurem Natron	6,5	36,7	236,6
		44,3	400,0
	7,5	36,7	177,7
		46,0	234,5
		56,8	460,8
	8,5	36,7	221,4
		51,6	332,5

Es nimmt also die Helligkeit des Lichtbogens mit der Abnahme der Intensität des Stromes ab.

Besonderes helles Licht geben Kohlen, denen Metallpulver beigemengt sind, so Kohlen, die gebrannt sind aus 47 Thln. magerer, 47 Thln. fetter Steinkohle und 6 Thln. Eisen oder Antimon. Das Licht soll beim Hindurchleiten von Strömen einer vielpaarigen Säule 1,19 und 1,69, beim Hindurchleiten alternirender Inductionsströme zwischen den Kohlen 1,36 resp. 2,34 mal heller sein, als zwischen gewöhnlichen Coakskohlen [1]).

[1]) Carré, Compt. rend. T. LXVI, p. 1112. 1868*.

Noch helleres Licht erhält man, wenn man einen Kalkcylinder neben
n Lichtbogen stellt und die Kohlenspitzen mit demselben in Berüh-
ng bringt. Der Lichtbogen gräbt sich dann einen Hohlraum und er-
ieint in demselben wie eine dunkle Wolke auf dem weissglühenden
lkhintergrunde. Das Spectrum des Lichtes zeigt die hellen Calcium-
eifen. Berühren die Kohlenspitzen den Kalkcylinder nicht, so gräbt
h der Lichtbogen keine Vertiefung. Ein Strontiancylinder sendet mehr
hliches Licht aus [1]).

Bringt man vor dem Lichtbogen eine Linse an, die seine Strahlen 722
rallel macht, vor dieser einen Spalt und davor ein Prisma, so kann
in das Licht des Bogens in seine Spectralfarben zerlegen und, wenn
in eine Linse von 3 bis 6′ Brennweite vor dem Prisma aufstellt, auch
s Spectrum auf einen um die Brennweite der Linse von ihr entfernten
hirm projiciren.

Bedient man sich zunächst zweier Spitzen von Kohle und schiebt
n Spalt so, dass nur Licht von den weissglühenden Kohlenspitzen selbst
f das Prisma fällt, so zeigt das Spectrum keine besondere Eigenthüm-
hkeit [2]). Stellt man aber den Spalt so, dass das Prisma das von dem
gen zwischen den Kohlenspitzen kommende Licht empfängt, so er-
ieinen im Spectrum an Stelle der dunklen Fraunhofer'schen Linien
ie Menge heller Streifen, welche dieselbe Farbe haben, wie der Theil
s Spectrums, in welchem sie auftreten. Bei sehr grosser Helligkeit des
ectrums erscheinen sie weiss. Besonders ausgezeichnet ist eine helle
ppellinie, welche der Linie D im Spectrum des Sonnenlichtes ent-
richt und die also einen Natriumgehalt der Kohlen anzeigt. Die
ge der Lichtlinien ändert sich mit der Intensität des den Lichtbogen
zeugenden Stromes nicht [3]).

Sehr bemerkenswerth ist die weite Ausdehnung des Spectrums über
s Blau und Violett hinaus, während die Grenze desselben am Roth die-
be ist wie die des Sonnenspectrums.

Die grosse Menge der ultravioletten Strahlen im Kohlenlicht veran-
sst, dass fluorescirende Körper in demselben besonders leuchtend er-
ieinen. Lässt man von dem Kohlenlicht einen mit einer Lösung von
iwefelsaurem Chinin und Weinsteinsäure in Wasser beschriebenen und
chher getrockneten Bogen Papier bescheinen, so erglänzt die beim
geslicht kaum sichtbare Schrift im hellen violetten Glanze.

Wegen der grossen Menge jener Strahlen sendet der Lichtbogen
ch eine bedeutende Menge chemischer Strahlen aus, vermittelt die Ver-
ndung von Chlor und Wasserstoff, eignet sich gut zur Beleuchtung
n Gegenständen, die photographirt werden sollen u. s. f.

---

[1]) Le Roux, Compt rend. T. LXVI, p. 837. 1150. 1868*. Mondes, T. XVII, p. 229.
68*. — [2]) Masson, Ann. de Chim. et de Phys. T. XXXI, p. 324. 1851*. Krönig,
rn. Bd. II, S. 98*. — [3]) Despretz, Compt. rend. T. XXXIII, p. 185; Krönig,
rn. Bd. III, S. 210*.

Bedient man sich an Stelle der Kohle Spitzen aus anderen Metallen, so treten im Spectrum der zwischen ihnen gebildeten Lichtbogen beim Kupfer die grünen Theile, beim Zink die blauen Theile desselben, beim Silber ein grüner Streif mit besonderer Helligkeit hervor. Man kann zu diesen letzten Versuchen den Lichtbogen zwischen einem dickeren, oben zu einem Schälchen ausgehöhlten Kohlenstabe und einer senkrecht darüber befindlichen Kohlenspitze (in der Duboscq'schen Lampe) herstellen. Man stellt dabei am besten die untere Kohle fest, wirft in ihr Schälchen das betreffende Metall in kleinen Körnchen hinein, berührt dasselbe mit der gesenkten oberen Kohlenspitze und entfernt dieselbe ein wenig. Der Lichtbogen zeigt dann zugleich die Erscheinungen des Kohlenlichtes und die der Flamme des verbrennenden Metalls. — Fast immer erscheint ausser den hellen Linien des Metalls dabei die helle Doppellinie des Natriums.

Stellt man den Lichtbogen zwischen Kohlenspitzen in reinem Wasser, Alkohol oder Terpentinöl her, so erhält man nach Masson (l. c.) in seinem Spectrum keine Streifen; zugleich vertheilt sich aber auch keine von den Kohlenspitzen abgerissene Materie in der Flüssigkeit, dieselben bewahren ihre Gestalt und der Bogen ist sehr constant.

Bei Anwendung von Messing- oder Kupferspitzen in den Flüssigkeiten erscheinen sogleich die Streifen im Spectrum, die Spitzen vermindern ihr Volumen und die Flüssigkeit erfüllt sich mit schwarzen Flocken von Oxyd. Es ist demnach nur bei wirklicher Verflüchtigung oder Verbrennung der glühenden Materie eine Entstehung der hellen Streifen möglich.

723 Auch zwischen anderen Flüssigkeiten als Quecksilber, und darüber gestellten Drähthen können sich Lichtbogen bilden, bei denen sich ähnliche Phänomene wie die schon mitgetheilten beobachten lassen.

Als Hare[1]) z. B. einen als negative Elektrode dienenden Eisendrath in Chlorcalciumlösung senkte, die mit dem positiven Pol der Säule verbunden war, so schmolz er bei der Berührung der Flüssigkeit; ein Platindrath erhitzte sich dabei. Makrell[2]) tauchte in ähnlicher Weise in verdünnte Schwefelsäure, die als positive Elektrode diente, einen als negative Elektrode dienenden Eisendrath. Derselbe verbrannte mit rother Flamme. War die Verbindung umgekehrt, so schmolz der Drath beim Berühren der Flüssigkeit. Selbst beim Eintauchen bis zu 4 bis 5^{ctm} Tiefe blieb er rothglühend. Kupfer- und Zinkdräthe zeigen dieselben Erscheinungen, nur ist die Farbe, mit der sie als positive Elektroden verbrennen, blau und purpur.

Nähert man der Oberfläche von concentrirter Schwefelsäure, welche mit dem positiven Pol einer starken Säule (40 bis 80 Bunsen'schen

---

[1]) Hare, Archives T. I, p. 578. 1841*. — [2]) Makrell, ibid. T. I, p. 575; Proceed. London El. Soc. 1841 bis 1842.

Elementen) verbunden ist, langsam einen spitzen, mit dem negativen Pol verbundenen Platinstab, so umgiebt sich derselbe, ohne zu glühen und ohne dass eine sichtliche Wasserzersetzung eintritt, mit einem schwach bläulichen (lavendelblauen) Glimmlicht. Dieses Leuchten ist vermuthlich der den Drath umgebenden Gasatmosphäre zuzuschreiben und unterscheidet sich wesentlich vom Glühen des Drathes. Erst bei tieferem Eintauchen des Drathes beginnt die Elektrolyse und das Licht hört auf[1]).

Hebt man den negativen Drath aus der Flüssigkeit, so erscheint ein 8 bis 10^{mm} langer blauer Kegel zwischen dem Drath und der Flüssigkeit. Dieselbe ist unter dem Drath vertieft, und der Drath schmilzt[2]). Der Versuch gelingt besonders gut, wenn man die Flüssigkeit vorher erwärmt[3]). — Ist die in das warme Wasser tauchende Spitze positiv, so zeigt sich die Erscheinung viel schwächer, die Spitze wird beim Eintauchen glühend, es bilden sich helle Funken zwischen Spitze und Flüssigkeit. Bei tieferem Eintauchen beginnt auch hier die Elektrolyse unter Verschwinden der Erscheinung, und ein in den Stromkreis eingeschaltetes Galvanometer zeigt eine grössere Intensität des Stromes an, als während des Auftretens des blauen Glimmlichtes.

In Lösung von Kochsalz zeigen sich ähnliche Erscheinungen; auch hier kann man die in die Lösung eingetauchte negative Elektrode ein Ende von derselben zurückziehen und erhält einen kleinen grüngelben Lichtbogen. Mit der positiven Elektrode gelingt dies nicht. — Aehnlich verhält sich eine Lösung von schwefelsaurem Kali.

Auch bei verdünnter Schwefelsäure beobachtet man analoge Phänomene, namentlich ist das lavendelblaue Licht an der positiven Elektrode sehr schön. Netzt man eine baumwollene Schnur mit verdünnter Schwefelsäure und senkt zwei als Elektroden dienende Platindräthe hinein, so brennen sie Löcher in dieselbe; das unter dem negativen Drath gebildete Loch füllt sich mit lavendelblauem, das unter dem positiven mit gelbrothem Licht[4]).

Bei einer Lösung von Kalilauge leuchtet die negative Elektrode mit mehr purpurfarbenem Lichte.

Im Allgemeinen zeigt sich also stets das eigenthümliche Glimmlicht, wenn die Flüssigkeit mit dem positiven Pol der Säule verbunden ist.

Eine diesen Erscheinungen ähnliche Beobachtung machten Fizeau und Foucault, als sie einen Strom von 80 Bunsen'schen Elementen durch einen dünnen in Wasser befindlichen Drath leiteten. Der Drath erglühte nicht, umhüllte sich aber, namentlich an der negativen Elektrode, mit einer leuchtenden Lichthülle. Dabei entstand ein eigenthümliches

---

[1]) Fizeau und Foucault, l. c. — [2]) Grove, Phil. Transact. 1852. T. I, p. 88*. — [3]) Quet, Compt. rend. T. XXXVI, p. 1012. 1853*; Pogg. Ann. Bd. XCII, S. 185*. — [4]) Van der Willigen, Pogg. Ann. Bd. XCIII, S. 285. 1854*. — Die ähnlichen Erscheinungen bei der Reibungselektricität s. Riess, Reibungselektricität, Bd. II. Vgl. auch Riess, Pogg. Ann. Bd. CVI, S. 56. 1859*. Vergl. auch das Capitel „Inductionsfunken“.

Geräusch. Die Intensität des Stromes war während des Auftretens der Lichthülle vermindert.

724 Eine ähnliche Erscheinung beobachtete Planté[1]). Leitete er einen Strom von etwa 10 Bunsen'schen Elementen mittelst zweier Kupferdräthe als Elektroden durch verdünnte Schwefelsäure ($^1/_{10}$), so überzog sich die positive Elektrode mit schlecht leitendem, in der Säure schwer löslichen Oxyd; die Stromintensität nahm ab. Die Oxydhülle wird dicker, fällt ab, und die Intensität steigt. Endlich nach wiederholtem Eintreten dieser Erscheinung zeigt sich namentlich an der Spitze des Drathes eine starke Bildung von Oxyd, welches mit einem zischenden Geräusch fortgeführt wird, während der Drath sich zuspitzt und die Stromintensität bedeutend steigt. Bei Annäherung eines Magnetes rotiren dann die Oxydtheilchen in der Säure. Möglicher Weise bildet sich hier an dem Ende des Drathes ein kleiner Lichtbogen, durch den diese Phänomene verursacht werden, und der sich nach dem Ueberzug des Drathes mit der schlecht leitenden Hülle namentlich an der Spitze desselben leicht einstellt, wo die Dichtigkeit der Elektricität am grössten ist.

725 Die Bildung von Funken und Lichtbogen, vereint mit der Ausdehnung der Elektroden durch die Wärmewirkung des Stromes, kann zu einer vibrirenden Bewegung der Elektroden, zwischen denen sie entstehen, Veranlassung geben.

Befestigt man zwei Kohlenspitzen an elastischen Dräthen, die sie eben durch ihren Druck zusammenhalten, so erscheint beim Einsetzen des Stromes zwischen den Spitzen zugleich mit dem Funken und Lichtbogen ein knatterndes Geräusch, wie von einer Reihe kleiner Explosionen. Die so erzeugten Vibrationen theilen sich den Dräthen mit, und man kann sie an letzteren sowohl durch den Augenschein, als auch durch die Berührung mit den Fingern deutlich wahrnehmen.

Legt man nach Paalzow[2]) in ähnlicher Weise auf ein mit dem einen Pol der Säule verbundenes dickes Kupferblech ein dünnes Platinblech, auf dieses ein halbringförmiges Stück Coakskohle, und senkt man in eine mit Quecksilber gefüllte Vertiefung des letzteren den zweiten Leitungsdrath der Säule, so geräth die Kohle in eine wiegende Bewegung. Beim Wiegen zeigen sich Funken zwischen Kohle und Platinblech. Dünnes Messing- und Kupferblech zeigen die Erscheinung schwächer, andere dünne Bleche gar nicht. Löthet man das Platinblech auf das dicke Kupferblech, so zeigt sich die Bewegung nicht. Wird auf ein ebenes Stück Kohle ein Platinblech gelegt und werden beide mit den Polen der Säule verbunden, so bildet sich jedesmal an der Stelle, wo ein Funke auftritt, eine der Kohle zugewandte Erhebung des Platinbleches, durch

---

[1]) Planté, Archives Nouv. Ser. T. VII, p. 332. 1860*. — [2]) Paalzow, Pogg. Ann. Bd. CIV, S. 413. 1858*.

die das Blech auf die Seite fällt. Nun bildet sich an einer anderen Stelle ein Funke und eine Erhebung des Bleches u. s. f.

Die Bewegungserscheinung rührt also von der Erwärmung der Elektroden an der Stelle her, wo ein Funke zwischen ihnen überspringt, und von der dadurch bewirkten Gestaltsveränderung. Wo diese nicht eintreten kann, z. B. beim Anlöthen des Platinblechs an ein dickes Blech, findet die Bewegung nicht statt.

Zum Theil können diese Bewegungen wohl auch durch die Ausdehnung der Luft bei der Bildung eines Funkens bedingt sein. Auch kann sich zwischen den einander berührenden Körpern ein kleiner Lichtbogen bilden; indem sich dabei Theilchen von den Elektroden losreissen, können sie durch eine Art Reactionswirkung von einander getrieben werden [1]). Lässt man z. B. einen an einem Coconfaden aufgehängten horizontalen Metallstab, der durch einen in seiner Axe befestigten und in einen Quecksilbernapf tauchenden verticalen Drath mit dem einen Pol der Säule verbunden ist, mit sehr geringer Kraft gegen eine feste Spitze von Platin gegendrücken, so springt er jedesmal zurück, wenn die Spitze mit dem anderen Pol der Säule verbunden ist [2]).

Zuweilen können die durch die beschriebenen Ursachen erzeugten **726** Bewegungen so schnell in regelmässigen Intervallen auf einander folgen, dass dabei Töne entstehen, die denen des Trevelyan-Instrumentes vollständig entsprechen. Rollmann [3]) hat hierbei als Träger Stücke von verschiedenen Metallen verwendet, welche oberhalb zu zwei Spitzen ausgearbeitet waren. Er hat darauf als Wieger einen Messingstab gelegt, der unten convex und oben concav war, oder auch prismatische Stücke von Gaskohle oder Gussstahl. Alle diese Körper hatten Stiele, die auf einer Unterlage ruhten. An den Stielen war ein Drath befestigt, der in einen mit dem einen Pol der Säule verbundenen Quecksilbernapf tauchte. Der Träger wurde mit dem anderen Pol verbunden. Die Wieger geriethen ohne Erscheinen von Funken in Oscillation. Je nach der Natur der Metalle, der Grösse der bei ihrer Erwärmung stattfindenden Ausdehnung, der Lage der Spitzen des Trägers, der Form, dem Gewicht und der Lage des Schwerpunktes des Wiegers sind die Oscillationen schneller oder langsamer.

Auch mit einem gewöhnlichen Trevelyan-Instrument gelingt dieser Versuch bei Verbindung des Trägers und Wiegers mit den Po-

---

1) Le Roux, Compt. rend. T. XLVIII, p. 579. 1858*. Pogg. Ann. Bd. CVII, S. 461*. — 2) Moss (Pogg. Ann. Bd. CXIII, S. 316. 1861*.) beobachtete ein Tönen der gegen den Commutator eines kleinen magnetischen Rotationsapparates schleifenden Dräthe. Bei demselben rotirte ein Elektromagnet durch abwechselnde Umkehrung der Polarität unter Einfluss des Erdmagnetismus. Das Vibriren der Dräthe kann auch hier wohl durch die Funkenbildung auf dem Commutator hervorgerufen sein. — 3) Rollmann, Pogg. Ann. Bd. CV, S. 620. 1858*; Hallischer Jahresbericht 1850*.

len einer Säule. Die Metalle beider können hierbei beliebig gewählt werden [1]).

Nach Forbes [2]) erfolgt indess bei Anwendung eines Trevelyan-Instrumentes, in welchem der Wieger oder die Unterlage aus Wismuth geformt ist, beim Hindurchleiten des Stromes kein Tönen. Nach Reitlinger [3]) fehlt dasselbe namentlich bei stärkeren Strömen, tritt aber bei schwächeren Strömen deutlich hervor, ebenso wenn der Apparat sich unter kaltem Wasser befindet. Auch tönt ein Wismuthwieger auf einer Unterlage von Antimon, oder umgekehrt ein Wieger von Antimon auf einer Unterlage von Wismuth nicht, wenn der Strom vom Antimon zum Wismuth fliesst, wohl aber bei umgekehrter Stromesrichtung. Ebenso tönt ein Messingwieger auf einer Wismuthunterlage stärker, wenn der Strom von letztgenanntem Metall zum Messing fliesst. Eine stärkere Temperaturerhöhung der Berührungsstellen von Wieger und Unterlage scheint also das Tönen zu verhindern, möglicher Weise in Folge eines oberflächlichen Abschmelzens der Kanten, welche bei dem niedrigen Schmelzpunkt des Wismuths besonders leicht eintreten kann. Aus demselben Grunde tönt ein Wieger von Wismuth auf einer Zinnunterlage zuweilen, nicht aber ein Zinnwieger auf einer Wismuthunterlage, da die scharfen Kanten der letzteren im zweiten Falle leichter abschmelzen.

Von allen Metallen tönt indess Eisen am besten, und zwar wenn sowohl Wieger als auch Unterlage aus demselben bestehen, viel besser, als z. B. ein Eisenwieger auf einer Bleiunterlage tönt. Auch dauert das Tönen unter dem auf 2^{mm} Quecksilberdruck evacuirten Recipienten der Luftpumpe fort; so dass es hier nicht von einer Zerstäubung der Luft herrühren kann.

Lässt man analog eine feine Nähnadel mit ihrer Spitze auf einer dicken Kupferplatte ruhen und leitet durch beide den durch einen Interruptor unterbrochenen Strom eines einzigen Bunsen'schen Elementes, so tritt gleichfalls ein Geräusch auf [4]).

Legt man einen Messingstab auf die Kanten zweier mit den Polen einer Säule verbundener verticaler Metallplatten, so geräth auch er ins Wackeln und fährt selbst beim Einsenken des ganzen Apparates in Wasser fort zu vibriren.

Forbes [2]) glaubte, da die Abkühlung hierbei jede Ausdehnung der sich berührenden Körper verhindere, so müsste das Phänomen aus der abstossenden Wirkung der Elektricität beim Uebergang derselben von einem Leiter zum anderen entspringen. — Indess wäre diese (elektrodynamische) Kraft doch zu schwach zur Erzeugung der Bewegung. Sie kann ganz wohl durch die ungleiche Ausdehnung der Unterlagen, die im

---

[1]) Page, Silliman, Americ. Journ. [2] T. IX, p. 105. 1850; Pogg. Ann. Bd. CVII, S. 458*. — [2]) Forbes, Phil. Mag. [4] T. XVII, p. 358. 1859*; Pogg. Ann. Bd. CVII, S. 458*. — [3]) Reitlinger, Sitzungsber. der Wiener Acad. [2] Bd. XLV, S. 453. 1862*. — [4]) Buff, Pogg. Ann. Bd. CXXIV, S. 84. 1864*.

Wasser freilich schwächer wäre als in der Luft, und durch Bildung von Funken und Lichtbogen an dieser oder jener Stelle bedingt sein.

Aehnliche Erscheinungen sind auch von Gore[1]) angegeben worden. 727
Er legt auf zwei horizontale und parallele Metallschienen, die mit den Polen einer starken Säule verbunden sind, eine leichte Metallröhre von Zink oder einen eben solchen Stab. Dieselben rollen dann nach einem schwachen Anstoss in der Richtung der ihnen einmal ertheilten Bewegung weiter fort. Ebenso rollt eine dünne hohle Kupferkugel auf zwei concentrischen kreisförmigen Metallschienen, welche mit den Polen der Säule verbunden sind, im Kreise continuirlich herum.

Dabei hört man beständig ein knackendes Geräusch und beobachtet bei dickeren Röhren Vibrationen mit Erzeugung von Tönen, im Dunklen auch Funken, namentlich an den hinter dem bewegten Körper befindlichen Berührungspunkten desselben mit den Schienen.

Die Richtung des Stromes ist hierbei gleichgültig, ebenso die Natur des Metalles. Indess tritt die Erscheinung um so weniger deutlich hervor, je besser das Metall der Kugel die Elektricität (und auch die Wärme) leitet. Bei Amalgamation der Oberflächen verschwindet die Erscheinung[2]). Sie ist also jedenfalls hauptsächlich durch die Funkenbildung, die dadurch bewirkte etwaige Reactionswirkung auf die Elektroden, durch die stärkere Erwärmung der Contactstelle und die Expansion der daselbst befindlichen Luft bedingt.

---

[1]) Gore, Phil. Mag. [4] T. XV, p. 519. 1858*; Pogg. Ann. Bd. CVII, S. 455. — [2]) Le Roux, l. c.



IV.

WECHSELBEZIEHUNGEN

ZWISCHEN DEM

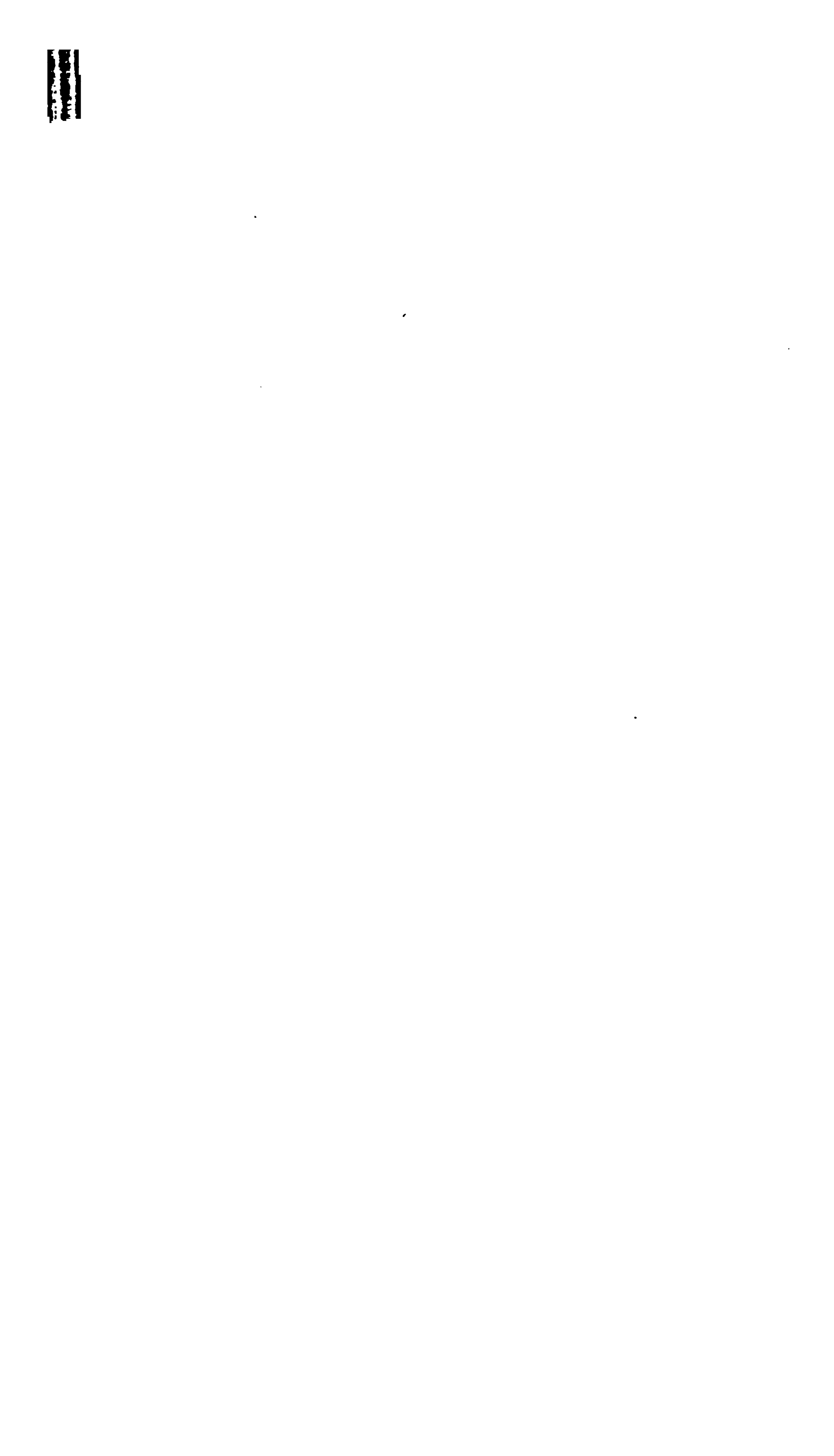
GALVANISMUS

UND DEM

MECHANISCHEN VERHALTEN

DER

KÖRPER.



I. Mechanische Wirkungen des Stromes.

Der galvanische Strom vermag die Cohäsionsverhältnisse 728 der festen Leiter, welche er durchströmt, zu verändern.

So hat Peltier[1]) beobachtet, dass Dräthe von Kupfer und Messing, wenn sie lange Zeit galvanische Ströme geleitet hatten, auch wenn sie dabei nicht direct den Einflüssen der Atmosphäre ausgesetzt waren, spröde und brüchig geworden waren. — Ein ähnliches Phänomen hat Dufour[2]) beobachtet. Er leitete längere Zeit den Strom eines Bunsen'schen Elementes durch Eisen- und Kupferdräthe und verglich dann die zum Zerreissen derselben erforderlichen Gewichte mit den Gewichten, welche zum Zerreissen gleicher, nicht dem Strom ausgesetzter Dräthe nöthig waren. Es ergab sich im Mittel:

Drath.	Dicke.	Gewicht zum Zerreissen. Ohne Strom.	Gewicht zum Zerreissen. Mit Strom.	Dauer der Stromeswirkung.
Versilberter Kupferdrath	0,256mm	6,29 Kilogr.	5,98	4 Tage.
Kupferdrath	0,256	6,29 „	5,34	19 1/4 „
Eisendrath	0,248	2,544 „	2,583	4 „
„	0,248	2,544 „	2,898	19 1/4 „

Hiernach würde die Festigkeit des Kupferdrathes durch längere Einwirkung des Stromes allmählich abnehmen, die des Eisendrathes zunehmen.

In ähnlicher Weise bemerkt man häufig, wie namentlich der dünne Drath der Inductionsspiralen nach längerem Gebrauche brüchig wird.

Es ist indess sehr wohl möglich, dass die geringen Erschütterungen, welche die Dräthe während ihrer Aufhängung erleiden, und die durch

---

1) Peltier, Compt. rend. T. XX, p. 62. 1845*; Pogg. Ann. Bd. LXV, S. 646. —
2) Dufour, Bulletin de la soc. vaudoise; Pogg. Ann. Bd. XCIX, S. 611. 1856*.

die Wirkung des Stromes dabei statthabende Erwärmung derselben dazu beitragen könnten, ihre Cohäsionsverhältnisse mit der Zeit zu ändern.

729 Wertheim[1]) hat neben diesen Aenderungen der Festigkeit, welche sich ergeben, nachdem man lange Zeit Ströme durch die Dräthe geleitet hat, und die durch weitere Versuche noch sicherer festzustellen sind, auch die Cohäsionsänderung der Dräthe während des Hindurchleitens der Ströme beobachtet.

Zum Zerreissen der folgenden Dräthe waren pro Quadratmillimeter Querschnitt folgende Gewichte nöthig:

Metall des Drathes.	Dicke.	Relative Stromintensität.	Last zum Zerreissen ohne Strom.	Last zum Zerreissen mit Strom.
Gold	0,0276mm	3,64	12,2grm	7,6
Schwedisches Eisen	0,0216	1,20	114—118	110
„ „	0,0216	2,00	114—118	99,0
Gewöhnliches Eisen	0,169	5,00	59,2	60,5
Stahl	0,502	2,50	102	102
„	0,502	4,18	102	93,5
„	0,1293	4,55	89	80,6

Demnach würde die Cohäsion der Dräthe während des Hindurchleitens des Stromes abnehmen.

v. Quintus Icilius[2]) hat ebenfalls beobachtet, dass der Widerstand von Dräthen, welche längere Zeit zur Stromesleitung gedient haben, sich allmählich vermehrt, so z. B. bei Kupferdrath im Verhältniss von 0,9293 : 0,9584, bei Platindrath im Verhältniss von 0,8967 : 0,9175. Inwiefern bei diesen Versuchen das Weicherwerden der Dräthe durch die wiederholte Erwärmung durch den Strom von Einfluss ist, muss noch näher untersucht werden.

730 Weit entschiedener zeigt sich nach Wertheim (l. c.) der Einfluss des Stromes auf die Elasticität der von ihm durchflossenen Dräthe.

Wertheim hat die Beobachtungen in doppelter Weise angestellt.

Es wurde einmal die Verlängerung bestimmt, welche vertical aufgehängte Dräthe erfuhren, wenn sie durch ein grösseres oder kleineres unten angehängtes Gewicht belastet wurden, sei es, dass sie vom Strom durchflossen waren, oder nicht.

Mit Rücksicht auf die durch den Strom erfolgte Temperaturerhöhung ergab sich aus diesen Versuchen eine mit wachsender Stromintensität zunehmende Abnahme des Elasticitätscoefficienten. Beim Silber vermindert sich derselbe beim Durchleiten eines Stromes von etwa 6

1) Wertheim, Ann. de Chim. et de Phys. [3] T. XII, p. 610. 1844*. — 2) v. Quintus Icilius, Pogg. Ann. Bd. CI, S. 86. 1857*.

Bunsen'schen Elementen im Verhältniss von 65 : 59, beim Eisen im Verhältniss von 208 : 176.

Nach dem Aufhören des Stromes nehmen fast stets die Dräthe ihre frühere Elasticität wieder an, wenn sie nicht gerade durch die den Strom begleitenden Temperaturerhöhungen weicher geworden sind.

Deutlicher und einfacher zeigt sich die Verminderung der Elasticität der Dräthe durch den galvanischen Strom bei Bestimmung ihres Longitudinaltones.

Dräthe von 3,58 Meter Länge wurden an ihren Enden festgeklemmt und sowohl vor und nach, als auch während des Hindurchleitens des Stromes durch gelindes Reiben in longitudinale Schwingungen versetzt. Der Ton wurde stets während der Dauer des Stromes tiefer, und es ergab sich aus der Beobachtung desselben:

	Durchmesser.	Stromintensität.	Zahl der Longitudinalschwingungen.
Kupfer	0,59 Millim.	0	1058
	0,59	7,80	1041
Stahl	0,31	0	1350
	0,31	1,50	1326
	0,31	2,10	1313
Stahl	0,14	0	1403
	0,14	1,50	1391

Die bei diesen Versuchen benutzten Dräthe sind so dick, dass ihre Temperaturerhöhung durch den Strom sehr klein war und auf das Resultat keinen Einfluss haben konnte. Auch stellte sich unmittelbar nach Unterbrechung des Stromes der frühere Ton wieder her, was nur langsam erfolgt wäre, wenn die Erwärmung des Drathes das Tieferwerden des Tones verursacht hätte.

731

Ob endlich der Durchgang des Stromes direct das **Volumen des Körpers** zu verändern vermag, lässt sich in Folge der gleichzeitigen Ausdehnung der Körper durch die thermischen Wirkungen des Stromes sehr schwierig feststellen. Indess hat **Edlund**[1]) die Lösung dieser Frage versucht, indem er neben der Ausdehnung eines Drathes beim Durchleiten des Stromes auch noch seine Erwärmung durch denselben vermittelst der Bestimmung der Aenderung seines Leitungswiderstandes zu ermitteln suchte und danach die thermische Ausdehnung berechnete.

Die (1184^{mm} langen) Dräthe waren einerseits an einem Eisenstab *F* (Fig. 265) befestigt, der auf einem festen eichenen Balken mit aufgeschraubtem eisernen Bügel *C* angebracht war. Andererseits waren sie an einen eisernen Arm angeschraubt, der am anderen Ende des eiche-

[1]) **Edlund**, Pogg. Ann. Bd. CXXIX, S. 15. 1866*; Archives Nouv. Sér. T. XXVII, p. 269. 1866*.

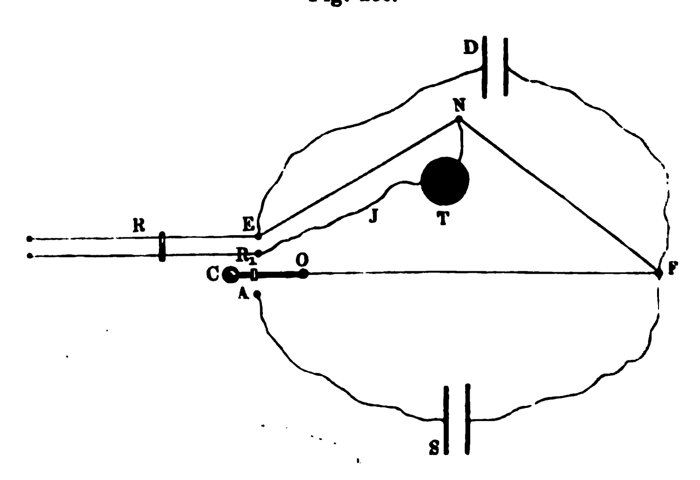
nen Balkens von einer, in eisernen Lagern ruhenden Axe herunterhing. Durch Gewichte, die an zwei horizontalen, an der Axe befestig-

Fig. 265.



ten Armen pm angehängt wurden, konnte der Drath gespannt werden. Bei den Versuchen entsprachen diese Gewichte einer directen Spannung der Dräthe durch resp. 2,420 und 3,466 Pfund. Ausserdem trug die Axe einen Spiegel, dessen Ebene ihr parallel war und in dem vermittelst einer 2,560^{m} entfernten Scala und eines Fernrohres die Drehungen der Axe und Verlängerungen des Drathes abgelesen werden konnten. Ein an der Axe befestigter Messingbügel *O* tauchte in einen Quecksilbernapf. Der Drath konnte an den Punkten *F* und *O* abwechselnd in den Schliessungskreis eines Wheatstone'schen Apparates zur Bestimmung des Widerstandes und in den Kreis einer besonderen galvanischen Säule *S* eingeschaltet werden, um seinen Widerstand vor und nach dem Durchleiten des Stromes der letzteren zu bestimmen. Hierzu war die Klemme *F* einmal mit dem einen Pol der Säule *S* (Fig. 266), und sodann

Fig. 266.



auch mit dem einen Pol einer Säule *D* von 1 bis 2 Daniell'schen Elementen fest und dauernd verbunden. Ein Commutator *C* vermittelte abwech-

selnd die Verbindung des zweiten Endes des Drathes *FO* mit dem zweiten Pol *A* der Säule *S* und mit den Leitungsdräthen einer Wheatstone'schen Drathcombination. Diese bestand aus zwei gleichen Neusilberdräthen *FN* und *NE*, welche zwischen *F* und dem zweiten Pol *E* der Daniell'schen Säule *D* ausgespannt waren, aus einem Rheostaten *R*, der einerseits mit *E*, andererseits durch den Commutator mit *O* verbunden wurde, und aus der das Galvanometer *T* enthaltenden, zwischen *N* und R_1 eingeschalteten, die Brücke darstellenden Drathleitung. — Der Rheostat war ganz ähnlich construirt, wie der §. 159 Fig. 83 gezeichnete, nur dass statt der Platindräthe Neusilberdräthe, statt des verschiebbaren Quecksilberkastens eine Brücke diente, die durch Gewichte von oben und unten gegen die Dräthe gepresst wurde. Zwischen der Daniell'schen Säule *D* und *E* befand sich eine Unterbrechungsstelle, die gleichzeitig mit der Umschaltung des Commutators geschlossen wurde und ebenso in der Brückenleitung bei *J* eine Unterbrechung, die 0,36 Secunden nach der Umschaltung durch ein bei derselben losgelöstes und bei seiner Schwingung in einen Quecksilbernapf eintauchendes Pendel geschlossen wurde. Hierdurch wurden länger dauernde Schliessungen der Wheatstone'schen Drathcombination und die dadurch etwa hervorgerufenen störenden thermoelektrischen Erwärmungen der Neusilberdräthe und Contactstellen möglichst beseitigt. Durch richtiges Einstellen des Rheostaten konnte die Stromintensität in der Brückenleitung auf Null gebracht und so der Widerstand des Rheostaten dem des Drathes gleich gemacht, also letzterer gemessen werden. — Der Drath war mit einem bedeckten Kasten umgeben, dessen Temperatur an drei verschiedenen Stellen durch Thermometer bestimmt wurde. — Wurde derselbe mit erwärmtem Wasser gefüllt, so könnte man zugleich an der Aenderung der Lage des Spiegels die einer bestimmten Temperaturerhöhung des Drathes entsprechende Ausdehnung derselben messen. Um endlich die Beziehung zwischen der Temperatur der Dräthe und ihrem Widerstand zu bestimmen, wurden sie um vier in einem Quadrat durch zwei Holzscheiben hindurchgesteckte und mit Kautschuk bedeckte Glasstäbe herumgewickelt und ihre Enden durch zwei Klemmschrauben mit zwei dicken, in die eine Holzscheibe eingefügten Messingdräthen verbunden. Die ganze Vorrichtung wurde in ein Wasserbad gesenkt, dessen Temperatur durch zwei Thermometer angegeben wurde und so in die oben beschriebene, mit Pendel u. s. f. versehene Wheatstone'sche Drathcombination eingefügt. Der Widerstand der Messingdräthe konnte hierbei vernachlässigt werden. — Endlich wurde vermittelst einer Tertienuhr die Abnahme der Verlängerung des Drathes gemessen, wenn der erwärmende Strom 0,36 Secunden unterbrochen war. — Vor den Versuchen wurden die Dräthe 10 bis 15 Stunden in einem Luftbade auf 100° erwärmt, um dauernde Aenderungen des Leitungswiderstandes bei späteren Erwärmungen zu beseitigen. Mittelst dieser Beobachtung wurden z. B. an einem 0.512^{mm} dicken Platindrath bei einer Spannung von 2.42 Pfund folgende Resultate erhalten.

Bei 17,7° C. betrug der Widerstand des Drathes 15,62 Rheostateneinheiten. Als der erwärmende Strom ihn durchfloss, zeigte der Spiegel eine Verschiebung um $n = 43,5$ Scalentheile; 0,36 Sec. nach dem Oeffnen desselben um 42,3 Scalentheile. Wurde der Widerstand ebenfalls 0,36 Secunden nach dem Oeffnen bestimmt, so ergab er sich gleich 16,7 Rheostateneinheiten. Wurde ferner der Drath in dem Holzkasten im Wasserbade erwärmt, so entsprach seine Ausdehnung für je 1° C. im Mittel 1,7315 Scalentheilen. Danach wurde der Drath um die Glassäulen gewickelt und sein Leitungswiderstand bei verschiedenen Temperaturen t bestimmt. Derselbe änderte sich von 17,65 bis 41,2° im Verhältniss von 25,08 : 26,89, so dass die oben beobachtete Aenderung von 15,62 bis 16,7 einer Temperaturerhöhung von 17,7 bis 41,38 = 23,68° entsprach. Die beobachtete Verlängerung zur Zeit der Bestimmung des Widerstandes um 42,3 Scalentheile hätte aber einer Temperaturerhöhung um $\frac{42,3}{1,7315}$ = 24,43° entsprochen, so dass also die Verlängerung des Drathes im Verhältniss zu der beobachteten Temperaturerhöhung (23,68°) zu gross war.

Da die Resultate bei den zwei verschiedenen Spannungen des Drathes fast gleich ausfielen, konnten sie nicht von der Verminderung seiner Elasticität herrühren können. Nach diesen und ähnlichen Versuchen an zwei 0,3039^{mm} und 0,400^{mm} dicken Eisendräthen an einem 0,323^{mm} dicken Messingdrath sollen also die Dräthe sich beim Durchleiten eines Stromes neben ihrer Ausdehnung in Folge der dabei stattfindenden Erwärmung noch durch eine besondere mechanische Wirkung des Stromes verlängern.

Bei anderen Versuchen [1]) mit einem ganz ähnlichen, nur festeren Apparat wurde der ausgespannte Drath zuerst mit einem Zinkkasten mit doppelten Wänden umgeben, dessen Zwischenräume mit Wasser gefüllt waren. Der Kasten wurde auf 100° erwärmt und die Ausdehnung und der Widerstand des Drathes bestimmt. Die den Drath beiderseits haltenden eisernen Träger wurden mit kaltem Wasser abgekühlt, so dass nur die durch die Erwärmung erfolgende Verlängerung des an der drehbaren Axe angebrachten Hebels, an dem der Drath einerseits befestigt war, einen, indess verschwindenden Fehler herbeiführen konnte. Darauf wurde der Wasserkasten abgekühlt, durch den Drath ein so starker Strom geleitet, dass in Folge seiner elektrischen Erwärmung nach den oben angeführten Methoden sein Widerstand sich ebenso gross ergab, wie vorher durch die Erwärmung von aussen, dass er also nach Edlund dieselbe Temperatur hatte. Seine Ausdehnung zeigte sich grösser als vorher, woraus Edlund wiederum auf eine besondere den Drath verlängernde mechanische Wirkung des Stromes schliesst.

---

[1]) Edlund, Pogg. Ann. Bd. CXXXI, S. 337. 1867*.

Diese mechanische Ausdehnung würde mit wachsender Stromstärke schnell zunehmen und nach Unterbrechung des Stromes nicht plötzlich, sondern allmählich, etwa nur in demselben Verhältniss, wie die durch den Strom verursachte thermische Verlängerung des Drathes, verschwinden.

Bei einem anderen Versuche wurde durch einen Platindrath oder einen Eisendrath in dem eben beschriebenen Apparate einmal ein Strom geleitet, während er durch einen vermittelst eines Ventilators erzeugten Luftstrom abgekühlt wurde, und sein Widerstand bestimmt. Sodann wurde derselbe Drath mit Eiderdaunen umgeben und wiederum ein Strom hindurchgeleitet, bis er denselben Widerstand zeigte. Die Stromstärken verhielten sich in beiden Fällen wie $tg\ 48^0 55' : tg\ 26^0 54'$ und die Verlängerungen betrugen 54 und 48,5 Scalentheile. — Mit Rücksicht auf die Abkühlung des Drathes in der Zeit zwischen dem Durchleiten des Stromes und der Widerstandsbestimmung, durch die sich der Drath um eine durch besondere Versuche bestimmte Länge verkürzte, reducirt sich der Unterschied beider Verlängerungen von 5,5 auf 2,8 Scalentheile. Bei gleichem Widerstande und bei gleicher Temperatur des Drathes soll also nach Edlund der stärkere Strom ihn mehr ausgedehnt haben, als der schwächere.

Trotz aller Vorsichtsmaassregeln scheinen doch noch nicht alle Fehlerquellen bei den sorgfältigen Versuchen von Edlund so vollständig beseitigt zu sein, dass man schon jetzt mit voller Sicherheit eine rein mechanische, von der Wärmeerzeugung unabhängige Wirkung des Stromes auf die Dimensionen der Körper annehmen dürfte. Zunächst möchte es gewiss sehr auffallend erscheinen, dass die mechanische Stromeswirkung ebenso langsam, wie die Ausdehnung der Dräthe durch die Wärme verschwinden soll. Dann erscheint der indirecte Schluss von dem Leitungswiderstand der Dräthe auf ihre mittlere Temperatur nicht ganz sicher, da z. B. schon beim Umwickeln der Dräthe um die Glasstäbe des Apparates zur Widerstandsmessung ihr Widerstand ein anderer werden kann, als wenn sie gerade ausgespannt sind. Eine directere Temperaturbestimmung der Dräthe wäre also sehr wünschenswerth. Wenn ferner die vom Strom erwärmten Dräthe von aussen abgekühlt werden und ihre mittlere Temperatur dieselbe ist, wie die eines durch seinen ganzen Querschnitt hindurch gleichmässig erwärmten Drathes, so braucht darum die Verlängerung in beiden Fällen noch nicht unbedingt dieselbe zu sein. Endlich könnten auch wohl beim Durchleiten des Stromes durch den Drath sowohl in Folge der Erwärmung desselben, wie der ihn haltenden und mit den Neusilberdräthen verbundenen Klemmen thermoelektromotorische Kräfte auftreten, die sodann beim Einschalten in die Wheatstone'sche Drathcombination zu der elektromotorischen Kraft der Daniell'schen Säule hinzutreten und die Genauigkeit der Widerstandsbestimmung beeinträchtigen können. — Gerade bei der grossen Bedeutung des zu beweisenden Resultats und der grossen Schwierigkeit der

Beobachtungen erscheint eine Hervorhebung und Beseitigung aller zweifelhaften Punkte besonders nöthig.

732 Eine Aenderung der Leitungsfähigkeit beim Durchleiten von Strömen von 2 Bunsen'schen Elementen während 6 Tagen konnte Matthiessen[1]) entgegen Schröder v. d. Kolk[2]) weder wie dieser bei Kupferdräthen, noch bei Silber, Gold, Gold-Silber und Neusilberdräthen nachweisen.

733 Neben diesen mechanischen Wirkungen des Stromes sind noch einige andere zu erwähnen.

Doppler[3]) will vermittelst eines Fühlhebels beobachtet haben, dass sich eine 3 Fuss lange Messingröhre beim Durchleiten des Stromes verkürze. Dieses Resultat ist nicht bestätigt worden.

Leitet man einen Strom von 60 Grove'schen Elementen durch einen Metalldrath, so geräth er ins Glühen, schmilzt, zerreisst an einer Stelle, und die zwei in Kugeln endigenden Hälften werden fortgeschleudert[4]). — Ein Platindrath, den man in eine Furche einer Porzellanplatte legt und durch einen starken Strom schmilzt, wird dabei dicker und zerreisst mit trocknem Geräusch. Ein Bleidrath verhält sich ebenso, zerspringt aber ohne einen Ton von sich zu geben, und überzieht sich dabei mit einer Oxydhaut. Diese Wirkungen können zum Theil durch die, im Capitel Elektrodynamik erwähnte, indess noch zweifelhafte Abstossung der auf einander folgenden Theile der Stromesleiter und mehr noch durch die Tendenz der geschmolzenen Metalle, die Tropfenform anzunehmen, bedingt sein[5]).

Wir erwähnen ferner noch die Beobachtung von Fusinieri[6]), dass in einer aus zusammen gelötheten Kupfer- und Zinkplatten mit Tuchscheiben aufgebauten Volta'schen Säule sich bei längerer Schliessung die Plattenpaare so krümmen sollten, dass die Oberfläche des Zinks sich aushöhlte, die des Kupfers dagegen stärker nach aussen bog. Fusinieri sieht hierin seltsamer Weise eine Reactionswirkung des Stromes. Das Phänomen rührt aber jedenfalls, wie auch de la Rive annimmt, nur secundär von der durch den Strom erzeugten Temperaturerhöhung und ungleichen Ausdehnung der Platten her.

Ein anderer Versuch wurde von Fox[7]) angestellt. Er theilte eine Schüssel durch eine mit verdünnter Schwefelsäure geknetete Thonmasse in zwei Abtheilungen. In die eine Abtheilung wurde verdünnte Schwefelsäure, in die andere Kupfervitriollösung gegossen, und in die erstere ein

---

1) Matthiessen, Rep. Brit. Ass. 1863. p. 126*. — 2) Schröder, Pogg. Ann. Bd. CX, S. 452*. — 3) Doppler, Pogg. Ann. Bd. XLVI, S. 128. 1839*. — 4) Van Breda, Compt. rend. T. XXIII, p. 462. 1846*; Pogg. Ann. Bd. LXX, S. 333. — 5) Grove, Arch. T. IV, p. 168; Pogg. Ann. Bd. LXIII, S. 430. 1844*. — Vgl. die ähnlichen Erscheinungen bei der Reibungselektricität. Riess, Bd. II, S. 27*. — 6) Fusinieri, Arch. T. V, p. 516. 1845*; de la Rive, ibid. — 7) Fox, Pogg. Ann. Bd. XLVI, S. 604. 1839*.

n Thon anliegend eine Zinkplatte, in die andere ebenso ein Stück Kupfer-
s gestellt. Wurde die Zinkplatte mit dem Kupferkies durch einen
ath verbunden, so zeigte der Thon nach vier Wochen ein schieferiges
füge, mit einem auf der Stromesrichtung senkrechten Blätterdurch-
ng. Bei Anwendung von Eisen- und Kupfervitriol waren die Spalten
Thon von Eisenoxyd und Kupferoxyd erfüllt.

Die Ursache dieser Erscheinung kann auch rein secundär durch das
ocknen des Thones oder die Ablagerung der Oxyde bedingt sein.

734 Ausser diesen mechanischen Wirkungen des Stromes hat man noch
dere aufgefunden. Wir erwähnen zuerst die Zertheilung, welche die
terie der Elektroden bei der Darstellung des elektrischen Lichtbogens
ährt, und welche wir §. 711 u. flgde. ausführlich betrachtet haben. —
n beobachtete ferner, dass die in Lösungen als Elektroden dienenden
tallplatten oft in Pulver zerfielen oder brüchig wurden, so z. B. die
Darstellung des Bleibaumes in eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd
senkten Zinkstäbe. In den meisten Fällen rührt dies indess daher,
ss die an den Elektroden abgeschiedenen Ionen secundär chemisch auf
selben einwirken und sich mit ihnen zu pulverförmigen Verbindungen
xyden) vereinen, oder auch die Elektroden an den minder cohärenten
llen ihrer Oberfläche auflösen, wodurch die festeren Theile derselben
fallen. — Ob das Zerfallen von Platinelektroden in verdünnten Säu-
, welches auch dann stattfindet, wenn sie z. B. bei der Wasserzersetzung
negative Elektroden dienen, einer besonderen mechanischen Wirkung
geschrieben werden müsse, kann für jetzt noch nicht entschieden
rden.

Dass die Bewegungen des als Elektrode in Wasser und verschiede-
n Salzlösungen verwendeten Quecksilbers nicht direct durch eine me-
anische Wirkung des Stromes, sondern nur secundär durch seine elek-
lytische Thätigkeit hervorgerufen werden, haben wir schon an den
treffenden Orten angegeben.

Ebenso möchten wir die Phänomene der elektrischen Endosmose
er in einer der elektrolytischen Thätigkeit des Stromes nahe stehen-
n Wirkung desselben suchen, als in einer directen mechanischen Fort-
hiebung der Theilchen des Elektrolytes. Es ist dies um so wahrschein-
her, als nicht elektrolytische Flüssigkeiten, z. B. Quecksilber, die Fort-
rung durch den Strom nicht zeigen.

I. Erzeugung galvanischer Ströme durch mechanische Wirkungen.

735 Man hat geglaubt, galvanische Ströme direct durch einfache mecha-
sche Wirkungen erzeugen zu können, ohne dass durch dieselben zu-
chst thermische oder chemische Wirkungen bedingt worden seien,
lche secundär jene Ströme hervorriefen.

Dass die Ströme, welche beim Aufsaugen von Flüssigkeiten in Platinschwamm entstehen, der einem anderen Metall in den Flüssigkeiten gegenüber gestellt ist, nicht direct der mechanischen Wirkung der Capillarität ihren Ursprung verdanken, haben wir schon §. 78 erwähnt.

736 Eine eigenthümliche Art der Erregung galvanischer Ströme ist von Quincke[1]) beobachtet worden.

Legt man zwischen zwei Glasröhren *a* und *b* (Fig. 267) mit abgeschliffenen Rändern, welche zwei an eingeschmolzenen Platindräthen befestigte Platinelektroden enthalten, eine Platte *p* von porösem Thon, füllt die Röhren mit Wasser und presst Wasser durch die poröse Wand, so zeigt ein mit den Platindräthen verbundenes Galvanometer mit vielen Windungen einen Strom an, welcher durch die Thonwand in der Richtung der Strömung des Wassers geht. Nach Aufhören der Bewegung des Wassers zeigt sich im Galvanometer ein durch die Polarisation der Platinelektroden verursachter Strom von entgegengesetzter Richtung.

Fig. 267.



Man kann diese Ströme mit dem Namen Diaphragmenströme bezeichnen.

Es ist hierbei nöthig, die durch die Ungleichheiten der Oberflächen der Platinelektroden entstehenden Ströme völlig aufzuheben. Dies geschieht nach der Methode von E. du Bois-Reymond, indem man von zwei sehr nahe an einander liegenden Punkten des Schliessungskreises einer Daniell'schen Kette eine Nebenleitung zu den Elektroden anbringt, so dass der durch dieselben fliessende abgeleitete Strom den durch ihre Ungleichheit bewirkten gerade aufhebt.

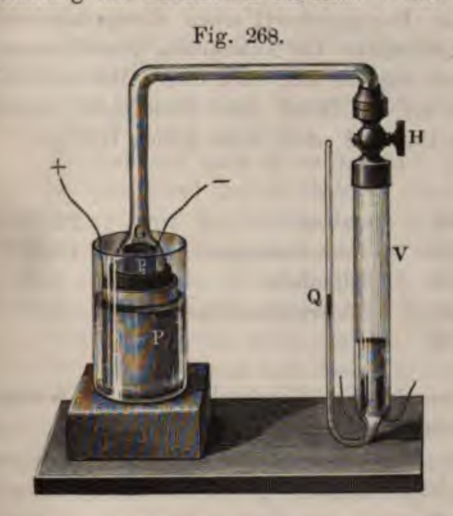
Die Bewegung des Wassers geschieht entweder nur durch Saugen oder durch einen hydrostatischen Druck, oder auch in folgender Weise, bei der man zugleich die sehr schwachen Ströme von etwas grösserer Intensität erhalten kann.

Auf einen Cylinder von porösem Thon (Fig. 268) wird eine Glasglocke *G* mit angeblasenem Rohr gekittet, und dieses Rohr mit einem, zwei Platinelektroden in verdünnter Schwefelsäure enthaltenden Glasrohr *V* durch den Hahn *H* verbunden. An das Glasrohr *V* ist seitlich ein enges Rohr angeschmolzen, welches einen Quecksilbertropfen *Q* enthält und oben zugeschmolzen wird. Der Thoncylinder ist mit einer Platinplatte *P* umgeben. In demselben steht gleichfalls eine Platinplatte P_1, von der ein Platindrath, der in die auf den Cylinder gekittete Glocke eingeschmolzen ist, nach Aussen führt. Die Platinplatten werden mit

[1]) Quincke, Pogg. Ann. Bd. CVII, S. 1. 1859* u. Bd. CX, S. 38. 1860*.

einem Galvanometer von etwa 600 Windungen verbunden. Bei Verbindung der Elektroden im Rohr *V* mit einer Säule entwickelt man in demselben Knallgas, bis der durch den Quecksilbertropfen *Q* angezeigte Druck etwa 3 Atmosphären beträgt. Beim Oeffnen des Hahnes *H* strömt sogleich die Flüssigkeit von Innen nach Aussen durch den Thoncylinder, und das Galvanometer giebt einen diesem Flüssigkeitsstrom gleichgerichteten galvanischen Strom an.

Fig. 268.



Statt eines Diaphragmas von Thon kann man in dem Apparat, Fig. 267, auch Diaphragmen aus mehrfachen Lagen von Seidenzeug oder Lagen von Spähnen von Elfenbein, Glas, Sand, Kienen-, Linden- oder Eichenholz, Schwefel, Graphit verwenden, welche in Glasröhren fest eingestampft sind, die beiderseits mit Seidenzeug überbunden werden, oder Bunsen'sche Kohle, Platinschwamm, Eisenfeile. Die Ströme bewahren hierbei stets dieselbe Richtung.

Lässt man Wasser durch eine Thonwand strömen, so tritt der Strom unmittelbar mit dem Beginn des Fliessens desselben ein, da ein Froschmuskel, der in den Stromkreis des Diaphragmenapparates gebracht wird, ehe man die Bewegung des Wassers einsetzt, beim Beginn derselben eben solche Schliessungszuckungen zeigt, wie wenn er während der Strömung des Wassers in denselben eingeschlossen wird.

Zusatz von Säuren und Salzlösungen zum Wasser vermindern die Intensität des Stromes, sehr bedeutend auch Terpentinöl, welches wohl die Poren des Thondiaphragmas erfüllt. — Zusatz von ein wenig Seife oder Alkohol vermehrt dieselbe dagegen.

Stets bleibt aber die Richtung des Stromes ungeändert.

737 Die elektromotorische Kraft der Ströme wurde bestimmt, indem zwei Diaphragmenapparate zugleich in den Stromkreis des Galvanometers zuerst so eingefügt wurden, dass sich ihre Ströme addirten, sodann, dass sie sich subtrahirten. Nach der Fechner'schen Methode ergiebt sich dann das Verhältniss der elektromotorischen Kräfte.

Bei Anwendung verschieden dicker Thonplatten von 1,025 bis 4,682 Millimeter Dicke und bei Verminderung der freien Oberflächen der Thonwände zeigt sich die elektromotorische Kraft von der Dicke der

Thonwände und ihrer Oberfläche unabhängig, aber proportional dem angewandten Druck.

Auch bei Anwendung der Poggendorff'schen Compensationsmethode ergaben sich dieselben Resultate. Bei Anwendung verschiedener Diaphragmen und reinem Wasser ergaben sich nach dieser Methode folgende elektromotorische Kräfte für den Druck einer Atmosphäre, wenn die elektromotorische Kraft der Daniell'schen Kette gleich 100 ist:

Diaphragma von

Schwefel	977,07	Asbest	22,15
Quarzsand	620,49	Porzellanmasse	19,86
Schellackpulver	330,01	Elfenbein	3,10
Seide	115,45	Thierischer Blase	1,51
Gebranntem Thon	36,15		

Beim Schwefel zeigt sich bei längerem Hindurchpressen von Wasser eine langsame Abnahme der elektromotorischen Kraft.

Wenn man nun auch, namentlich beim Schwefel, meist eine schwach saure Reaction des durch denselben hindurchgepressten Wassers, bei der Seide eine schwach alkalische Reaction desselben wahrnimmt, so kann diese Verunreinigung des Wassers doch nicht die Ursache der Erzeugung der Ströme sein, denn dieselbe würde nie elektromotorische Kräfte hervorrufen können, welche fast zehnmal grösser wären, als die eines Daniell'schen Elementes.

Wurden durch einen Apparat, welcher ein Diaphragma von verglühter Porzellanmasse enthielt, Wasser und Lösungen von Kochsalz gepresst, die auf 1 Gramm Flüssigkeit resp. 0,00025, 0,0005 und 0,005 Gramm Salz enthielten, so ergaben sich elektromotorische Kräfte, die im Verhältniss von 68,85 : 11,01 : 7,64 : 4,06 standen.

Bei reinem Wasser und wasserhaltigem Alkohol von 0,9694 und 0,9497 specif. Gewicht ergab sich das Verhältniss der elektromotorischen Kräfte wie 50,72 : 54,61 : 56,0. Die durch das Diaphragma gegangene Flüssigkeit ist reicher an absolutem Alkohol, als vor dem Durchgang durch dasselbe.

738 Die Ursache der Entstehung der hier betrachteten Ströme kann jetzt noch nicht mit Sicherheit angegeben werden. Sie beruhen indess nicht allein auf dem Unterschied des Druckes in beiden Abtheilungen des Apparates, da sie beim Ersatz der Thonplatte durch eine Metallplatte sogleich fortfallen (vergl. §. 562).

Sie sind auch nicht thermoelektrischen Ursprunges, da bei Erwärmung der einen Seite der Thonwand durch eine in den Apparat eingeführte, vom Strom durchflossene Platinspirale kein wesentlicher Strom im Apparat entstand, und umgekehrt eine Thermosäule von drei Neusilber-Eisenelementen, deren Löthstellen auf die eine Seite der Thonwand



auflagen, beim Durchpressen der Flüssigkeit kaum einen Thermostrom anzeigte.

Auch mit den §. 77 und 78 angeführten Strömen, welche beim Einsenken von Platinschwamm in Lösungen u. s. f. entstehen, sind die betrachteten Ströme nicht identisch, da jene nach der Natur der Flüssigkeit ihre Richtung wechseln.

Endlich soll nach Quincke auch die Reibung der Flüssigkeit an der porösen Wand und die dadurch etwa erzeugten freien Elektricitäten die Ströme nicht hervorrufen, weil dieselben sich wenigstens grösstentheils direct wieder vereinen würden, statt den Weg durch das Galvanometer zu nehmen. In diesem Falle sollte auch bei Annäherung der Platinelektroden an die Thonwand die elektromotorische Kraft zunehmen, was die Versuche nicht ergeben. Die Ströme bewahren ferner stets ihre Richtung, während doch nach Faraday's Versuchen über die Dampfelektricität die bei der Reibung von wasserhaltigem Wasserdampf erzeugte Elektricität bei Zusatz von Terpentinöl zum Wasser ihr Zeichen wechselt. Auch würde mit der Grösse der Thonwand die elektromotorische Kraft zunehmen müssen, was nicht der Fall ist.

Berichtigungen.

Seite 273 Zeile 19 von oben lies: und in Zweig CAA_1D einen Rheostat.
„ — „ 27 „ „ „ verändert sich, statt steigt.
„ 353 „ 10 „ „ „ *const.* J_r statt I_r.
„ 388 §. 255. Die in Klammern stehenden Zahlen heissen 0,045 D; 0,0337 D; 0,028 D; 0,174 D.
„ 436 Zeile 27 von oben lies: Zinkverbrauch statt Zeitverbrauch.
„ 445 Anm. Zeile 1 liess: in, und wieder statt in wieden
„ 700 Zeile 2 und 16 von unten lies: Parnell statt Pearnell.

INHALT.

I. Allgemeine Gesetze der Elektricitätserregung durch Berührung heterogener Körper. — Grundgesetze des Galvanischen Stromes.

